



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Desarrollo de una resina estructurada tipo núcleo-coraza
(pigmento- polímero) con agente acoplador tipo silano
para pinturas base agua de alto desempeño**

LUIS DANIEL AMAYA MOLINA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2014

**Desarrollo de una resina estructurada tipo núcleo-coraza
(pigmento- polímero) con agente acoplador tipo silano
para pinturas base agua de alto desempeño**

LUIS DANIEL AMAYA MOLINA

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para
optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

MSc, Ingeniero Químico Luís Alejandro Boyacá Mendivelso

Línea de Investigación:

Procesos de Polimerización y Materiales

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2014

A mi madre, cuyo incondicional apoyo y amor han sido la causa de todos mis éxitos incluyendo la culminación de esta tesis.

A Dios por guiarme en un sendero de oportunidades.

A Yuly por estar presente con su cariño en los momentos difíciles.

Agradecimientos

Al Ingeniero Luis Alejandro Boyacá M, docente del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental por su confianza, dirección y compañía en el desarrollo de este documento.

Al Departamento y Laboratorio de Ingeniería Química, en especial a los laboratoristas que me facilitaron las herramientas para llevar a cabo este proyecto, así como a todos mis compañeros de posgrado por su compañía en estos años de investigación

Al Doctor Nicolás Hernández, docente del departamento de Química por su tiempo en el entrenamiento del uso del Zetametro y despertarme el interés en la física y química de superficies.

A todos los miembros de mi empresa, PINTUCARMAY, por facilitarme herramientas para el desarrollo de la fase experimental y mantener mi interés y motivación para terminar la maestría.

Resumen

Los polímeros en emulsión se emplean en la fabricación de pinturas plásticas en base agua para unir y adherir el producto a un sustrato o soporte. Las resinas copolímeras dan el carácter de la pintura y de ellas dependen en su mayoría las características finales de esta. Se desarrolla una resina estructurada que constituye de un núcleo de vinil acetato acoplado por medio de un agente silano (Viniltrimetoxisilano) a partículas de dióxido de titanio; con una coraza compuesta por un copolímero de vinil acetato, 2 etil hexil acrilato e hidroxietil metacrilato. En un vinilo tipo 1, el núcleo duro aporta una mayor resistencia al rayado y ranurado, relacionado con el aumento en el contenido de pigmento inorgánico, mientras que el desempeño de características como la resistencia al lavado, al agua, a los álcalis y la adherencia recaen en la coraza blanda que mejora al aumentar el contenido del monómero blando (2 etil hexil acrilato).

La formulación, caracterización y evaluación del desempeño de las pinturas obtenidas se hace de acuerdo a las pruebas referenciadas en la norma técnica colombiana NTC 1335 (pinturas al agua tipo emulsión) y para el caso de las resinas estructuradas se emplean algunas de las pruebas presentes en la norma técnica colombiana NTC 1774 (Emulsiones homopolímeras y copolímeras) junto al uso de técnicas de análisis como la distribución de tamaño de partículas, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, sortometría, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y zetametria.

Palabras clave: Resina vinil acrílica, Agente acoplador tipo silano, Dióxido de titanio, Vinilo tipo 1, emulsiones estructuradas.

Abstract

The polymers in emulsion are used in the manufacture of latex paints waterborne or architectural vinyl to unite and adhere to the product a substrate or a support. The resins copolymers give the nature of the paint, and the most final features of the painting depend on them. As a response to the needs of this industry develops a resin that is structured by a core of vinyl acetate coupled through a silane agent (vinyltrimethoxysilane) to particles of titanium dioxide; with a shell composed of a copolymer of vinyl acetate, 2 ethyl hexyl acrylate, and hydroxyethyl methacrylate. In a vinyl type 1, the hard core brings the most resistance to scratching and gouging related with the increase of the content of inorganic pigment, while the performance features such as resistance to washing, water, alkalis and adherence relapse into the soft shell that is improved by increasing the content of the soft monomer (2 ethyl hexyl acrylate).

As a result of this structure, it is obtained a resin that improves some of the properties of a vinyl related to the wear which could decrease the content of polymer resins derived from petroleum in a vinyl or improve the performance decrease this repaint cycles and a more durable product.

The formulation, characterization and evaluation of the performance of the paintings obtained, it is done according to the testing and contained and referenced in the technical Colombian standard NTC 1335 (water paint emulsion type) and for the case of the resins are used structured some of the evidence present in the technical Colombian standard NTC 1774 (Emulsions homopolymers and copolymers). Also, the use of techniques of analysis and the size distribution of particles, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, sorptometer analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and z potential analysis.

Key Words: vinyl acrylic resin, silane coupling agent, titanium dioxide, vinyl type 1, structured emulsions.

Contenido

	Pág.
Resumen	i
Abstract	ii
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	ix
Lista de símbolos y abreviaturas	xii
Introducción	1
1. Marco teórico	5
1.1 Aspectos generales de las pinturas al agua tipo emulsión	5
1.1.1 Componentes	6
1.1.2 Proceso de fabricación	9
1.1.3 Clasificación	9
1.1.4 Aspectos ambientales	13
1.1.5 Aspectos económicos	14
1.2 Aspectos generales de las resinas para pinturas	15
1.2.1 Principales resinas o ligantes	15
1.2.2 Polimerización en emulsión	17

1.3	Resinas poliméricas estructuradas	23
1.3.1	Emulsiones estructuradas tipo núcleo – coraza	23
1.3.2	Emulsiones estructuradas con agentes acopladores	25
2.	Materiales y métodos	29
2.1	Preparación del agente de refuerzo	30
2.1.1	Área superficial	35
2.1.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
2.1.3	Difracción de rayos X (XRD)	35
2.1.4	Potencial Zeta	36
2.2	Preparación de la emulsión estructurada	41
2.2.1	Materiales seleccionados	41
2.2.2	Polimerización en emulsión (Núcleo – Coraza)	45
2.3	Caracterización de emulsiones	50
2.3.1	Tamaño medio de las partículas y potencial zeta	50
2.3.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	50
2.3.3	Microscopia electrónica de barrido MEB	51
2.3.4	Pruebas Norma técnica colombiana NTC 1774	52
2.4	Evaluación del desempeño en vinilos base agua	57
2.4.1	Formulación del vinilo de prueba	58
2.4.2	Pruebas Norma técnica colombiana NTC 1335	61

3. Resultados y análisis	68
3.1 Resina patrón	68
3.2 Agente de refuerzo	77
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	77
3.2.2 Área superficial	78
3.2.3 Termogravimetría (TGA)	80
3.2.4 Potencial Zeta	82
3.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	86
3.3 Resina estructurada final	89
3.4 Caracterización de resinas según norma NTC 1774	90
3.4.1 Poder de cubrimiento	95
3.4.2 Adherencia	97
3.4.3 Dureza y rayado	98
3.5 Temperaturas de transición vítrea de las resinas	100
3.6 Tamaño medio de partículas de las emulsiones	105
3.7 Potencial Zeta de las resinas	109
3.8 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las emulsiones	111
3.9 Caracterización y clasificación de vinilos según NTC 1335	115
4. Conclusiones y recomendaciones	118
4.1 Conclusiones	118
4.2 Recomendaciones	119
BIBLIOGRAFIA	120

Lista de figuras

Figura 1-1: Dependencia de las propiedades características de una pintura respecto al PVC en su formulación - - - - -	12
Figura 1-2: Representación de la estructura de un surfactante - - - - -	20
Figura 1-3: Formación de micelas - - - - -	21
Figura 1-4: Morfología de diversas estructuras tipo núcleo – coraza - - - - -	24
Figura 1-5: Mecanismo de acoplamiento de los agentes silanos - - - - -	26
Figura 1-6: Acople de sustratos orgánico e inorgánico unido por un siloxano - -	27
Figura 1-7: Mecanismo de acoplamiento de silanos a sustratos inorgánicos - -	27
Figura 2-1: Diagrama metodológico - - - - -	29
Figura 2-2: Método de obtención del agente reforzante - - - - -	33
Figura 2-3: Esquema de la estructura de la fase cristalinas anatasa, rutilo y brookita - - - - -	36
Figura 2-4: Modelo de la doble capa - - - - -	38
Figura 2-5: Esquema del equipo de zetametria ZM3+ - - - - -	39
Figura 2-6: Montaje para la polimerización en emulsión - - - - -	45
Figura 2-7: Tipos comunes de agitadores en polimerización en emulsión por lotes - - - - -	46
Figura 2-8: Procedimiento para la síntesis de polímero en emulsión - - - - -	48
Figura 2-9: Aplicación de emulsiones - - - - -	55

Figura 2-10: Dispersor de laboratorio tipo cowles - - - - -	60
Figura 2-11: Viscosímetro Stormer con rotor tipo paleta - - - - -	62
Figura 2-12: Test de abrasión de Gardner - - - - -	65
Figura 2-13: Calibrador de Finura de dispersión Hegman de una pista - - - - -	67
Figura 3-1: Porcentajes de iniciador empleado para obtener la emulsión patrón - - - - -	69
Figura 3-2: Formación de natas y geles por deficiente contenido de tensoactivos - - - - -	71
Figura 3-3: Presencia de segunda fase debido a un deficiente mezclado y rápida adición de monómeros - - - - -	72
Figura 3-4: Concentraciones de tensoactivo iónico empleado para la emulsión patrón - - - - -	73
Figura 3-5: Concentraciones de tensoactivo no iónico empleado para la emulsión patrón - - - - -	74
Figura 3-6: Prueba de espesamiento de 4 diferentes espesantes - - - - -	75
Figura 3-7: Difractograma de Dióxido de titanio R 902+ - - - - -	77
Figura 3-8: Difractograma de Dióxido de titanio R 660 - - - - -	77
Figura 3-9: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R600 - - - - -	80
Figura 3-10: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R902+ - - - - -	81
Figura 3-11: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R600 recubierto de silano - - - - -	81
Figura 3-12: Conductividad específica del dióxido de titanio R 660 a diferentes condiciones de pH - - - - -	83

Figura 3-13: Determinación del punto isoelectrico del agente de refuerzo - - - -	85
Figura 3-14: Imágenes MEB del dióxido de titanio R 660 - - - - -	87
Figura 3-15: Imágenes MEB del dióxido de titanio Acoplado - - - - -	87
Figura 3-16: Imagen MEB a bajo vacio del relieve de aglomerado de partículas de TiO_2 recubierto de agente silano - - - - -	88
Figura 3-17: Porcentaje en peso de dispersante sobre pigmento acoplado - - - -	89
Figura 3-18: Películas secas de resinas núcleo coraza - - - - -	96
Figura 3-19: Prueba cualitativa de cubrimiento - - - - -	97
Figura 3-20: Dureza al ranurado a varias concentraciones de agente de refuerzo - - - - -	99
Figura 3-21: Dureza al rayado a varias concentraciones de agente de refuerzo	99
Figura 3-22: Patrón de rayado en emulsiones acopladas a partículas de TiO_2	100
Figura 3-23: Temperatura de transición vítrea de la resina comercial R 610 -	103
Figura 3-24: Temperaturas de transición vítrea de la resina patrón CSNA - - -	102
Figura 3-25: Temperaturas de transición vítrea de la resina CSA 1 - - - - -	104
Figura 3-26: Temperaturas de transición vítrea de la resina CSA 2 - - - - -	104
Figura 3-27: Imágenes MEB. A) Resina patrón. B) Resina acoplada - - - - -	111
Figura 3-28: Imágenes MEB de resina acoplada en platina de enfriamiento - -	112
Figura 3-29: Imágenes MEB de película seca de resina acoplada a diferentes acercamientos - - - - -	113
Figura 3-30: Imagen MEB de cortes de películas secas de resina - - - - -	114

Lista de tablas

Tabla 1-1: Propiedades globales de los pigmentos - - - - -	7
Tabla 1-2: Clasificación de los vinilos arquitectónicos - - - - -	11
Tabla 1-3: Tipos de polimerización en procesos por lotes- - - - -	17
Tabla 1-4: Propiedades específicas de los homopolímeros convencionales - -	19
Tabla 2-1: Principales pigmentos de dióxido de titanio presentes en el mercado colombiano a 2014 - - - - -	31
Tabla 2-2: Silanos usados en pinturas y recubrimientos - - - - -	32
Tabla 2-3: Formulación para acoplamiento del agente de refuerzo - - - - -	33
Tabla 2-4: Propiedades físicas de los monómeros empleados - - - - -	43
Tabla 2-5: Propiedades físicas de los iniciadores empleados - - - - -	43
Tabla 2-6: Propiedades físicas de los surfactantes empleados - - - - -	44
Tabla 2-7: Formulación de la emulsión base o patrón - - - - -	47
Tabla 2-8: Composición de la solución de tensoactivos - - - - -	47
Tabla 2-9: Tipos de emulsiones según norma NTC 1774 - - - - -	52

Tabla 2-10: Requisitos para emulsiones tipo I - - - - -	53
Tabla 2-11: Formulación de pasta para vinilos tipo 1 - - - - -	59
Tabla 2-12: Resinas admitidas para evaluación final - - - - -	60
Tabla 2-13: Métodos de ensayo seleccionados de la NTC 1335 - - - - -	61
Tabla 3-1: Caracterización de la estructura cristalina de TiO_2 - - - - -	78
Tabla 3-2: Caracterización de la estructura cristalina de TiO_2 - - - - -	79
Tabla 3-3: Potencial zeta para determinar el electrolito de fondo - - - - -	83
Tabla 3-4: Conductividad específica del agente de refuerzo a diferentes condiciones de pH - - - - -	84
Tabla 3-5: Potencial zeta de diferentes muestras - - - - -	86
Tabla 3-6: Pruebas básicas de caracterización de los ensayos para obtener la emulsión patrón - - - - -	91
Tabla 3-7: Propiedades básicas de la emulsión patrón seleccionada - - - - -	92
Tabla 3-8: Propiedades básicas de la emulsión comercial R610 - - - - -	92
Tabla 3-9: Propiedades básicas de la emulsión estructura CSA 1 - - - - -	93
Tabla 3-10: Propiedades básicas de la emulsión estructura CSA 2 - - - - -	94
Tabla 3-11: Propiedades básicas de las emulsiones estructuradas - - - - -	94
Tabla 3-12: Influencia del agente de refuerzo en la adherencia - - - - -	98
Tabla 3-13: Ensayo de dureza al lápiz con diferentes contenidos de agente de refuerzo - - - - -	98
Tabla 3-14: Temperaturas de transición vítrea y mínima de formación de película de algunas de las resinas vinil acrílicas silanizadas presentes en el mercado colombiano - - - - -	101

Tabla 3-15: Distribución del tamaño de las partículas de una muestra de Resiflex 610	105
Tabla 3-16: Distribución de tamaño de partículas de la emulsión patrón	106
Tabla 3-17: Distribución de tamaño de partículas de una muestra de CSA 1	107
Tabla 3-18: Distribución de tamaño de partículas de la emulsión CSA 2	107
Tabla 3-19 Distribución de tamaño de partículas del ensayo 6	108
Tabla 3-20 Distribución del Potencial Zeta de la emulsión patrón	109
Tabla 3-21: Distribución del Potencial Zeta de la emulsión CSA 1	110
Tabla 3-22: Distribución del Potencial Zeta de la emulsión CSA 2	110
Tabla 3-23 Caracterización de los vinilos con las resinas seleccionadas	115
Tabla 3-24 Resistencia a la abrasión y lavabilidad	116
Tabla 3-25 Resistencia al agua y al álcali	117

Lista de abreviaturas y símbolos

CPVC: concentración crítica volumétrica de pigmento

CSNA: Core Shell No acoplado – Emulsión Patrón

CSA: Core Shell Acoplado – Emulsión final

DS: Desviación estándar

HEC: Hidroxietilcelulosa

HEMA: Hidroxietil metacrilato

MFFT: Temperatura mínima de formación de película

Tg: Temperatura de transición vítrea

Introducción

Las pinturas constituyen los recubrimientos de sustratos más ampliamente usados para la industria y el hogar ya sea para proteger superficies de agentes atmosféricos, corrosión, hongos, humedad, agentes químicos ó para decorar superficies con color, texturas y brillos. Para comprender la magnitud de su uso basta con abrir los ojos y encontrar color en todas las cosas que podemos ver, como en las señales de tránsito, las fachadas de los edificios, vehículos, muebles, electrodomésticos y en general todo lo que nos rodea, y que el hombre al crear decide embellecer y/o estilizar impregnado color mediante el uso de pinturas. Colombia es el quinto país de consumo en América Latina con un mercado cercano 1,5% del PIB y una contribución de más de 30000 empleos directos [Fenalco, 2009]. Una Industria de estas magnitudes afronta retos importantes como tratados de libre comercio, aumento en el precio de las materias primas y regulaciones ambientales cada vez más exigentes; concentrando los desarrollos e investigaciones de la industria pinturera principalmente en mejorar el desempeño de sus productos, disminuir costos y disminuir el impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud.

Los vinilos arquitectónicos o pinturas de emulsión a base de agua tienen una importante participación dentro del mercado de los recubrimientos; los componentes más importantes en un sistema de este tipo de pintura son la resina o ligante, el pigmento, las cargas, aditivos y el solvente (agua). La diversa proporción o combinación e interacción entre ellos produce pinturas con diferentes características en dureza, lavabilidad, resistencia química, brillo, cubrimiento, permeabilidad, blancura entre otros.

En los últimos años en la industria colombiana de pinturas los desarrollos se han concentrado en la formulación de pinturas con bajos contenidos de compuestos orgánicos volátiles, presencia de compuestos antibacteriales y/o antiadherentes, así como la disminución del empleo de compuestos que han presentado incremento en su precio como el dióxido de titanio [C. Linares, 2011]; siendo este el pigmento de mayor uso en la formulación de vinilos, especialmente usado en colores como el blanco y bases pasteles (pinturas coloreadas que lleven en su contenido un contenido alto o medio de dióxido de titanio) que son los de mayor demanda en este mercado.

Los proveedores de materias primas como respuesta a estas exigencias ofrecen aditivos con menores contenidos de compuestos orgánicos volátiles derivados del petróleo, extenders que son cargas con gran absorción y bajo índice de refracción generalmente con óxidos de aluminio que buscan disminuir el uso de dióxido de titanio. En cuanto a los ligantes o resinas poliméricas, los adelantos se concentran en mejorar propiedades de abrasión con emulsiones de alto contenido de sólidos, y/o polímeros opacos o con tintes que mejoran el cubrimiento de las películas finales de una pintura y en general una tendencia en que todos los aditivos y compuestos sean amigables con el medio ambiente [D, Chavarrea. 2013]

Los fabricantes por su parte están desarrollando pinturas que suelen denominarse pinturas ecológicas, que en algunas casos se refieren a pinturas base agua que reemplazan productos como los esmaltes sintéticos alquídicos, los cuales son diluibles en solventes orgánicos como el varsol o thinner que son tóxicos, inflamables y altamente contaminantes. Para lograr estos desarrollos se usan resinas 100% acrílicas de altos contenidos de sólidos y en gran proporción dentro de la pintura, por lo que al final se obtienen productos que aunque se pueden disolver en agua y cumplen con el desempeño deseado, contienen grandes cantidades de productos derivados del petróleo de alto costo que encarecen el precio del producto al consumidor; es por esto que es necesario

encontrar nuevas alternativas para mejorar el desempeño de las resinas empleando monómeros de bajo costo y a baja concentración.

Como posible solución, se presenta una opción que se basa en la formación de polímeros en emulsión estructurados de tipo núcleo-coraza que se caracterizan por tener una combinación de las propiedades de los polímeros que los conforman; por ejemplo utilizando un polímero rígido y uno flexible se puede obtener un material rígido pero con buena resistencia al impacto [E. Mijares, 2008]; para este proyecto se propone una metodología para la creación de una emulsión estructurada del tipo núcleo-coraza, que adicional a esto tendrá en su núcleo el dióxido de titanio unido mediante un agente acoplador silano (Viniltrimetoxisilano) con lo que se pretende mejorar en una pintura las propiedades mecánicas como resistencia a la abrasión, mayor adherencia y cubrimiento. Esto es importante ya que se obtendrán pinturas con un mejor desempeño, ciclos de repintado más largos disminuyendo el uso de pinturas y un mayor cubrimiento que llevaría a la disminución del uso del dióxido de titanio necesaria en la pintura.

T. Mizutani *et al* (2006) han reportado una nano-emulsión compuesta para aumentar el desempeño en pinturas, las cuales contienen nano partículas (60 nm de diámetro) de silica (núcleo) y poliacrilato (coraza) que se denominan polímeros híbridos (orgánico - inorgánico) obteniendo buenos resultados en pinturas base solvente. También Kashiwagi *et al* han experimentado con polimetilmetacrilato con excelentes resultados en resistencia térmica y a la llama. En estos procesos no se hace mención al uso de agentes acopladores. El agente acoplador será del tipo silano este tipo de agentes acopladores se han usado por algunos investigadores para mejorar las propiedades de adhesión en aleaciones de titanio con el uso de silanos (phenylethynil imide y/o 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane) mostrando buenos resultados en aplicaciones dentales. [Matinlinna J.P *et al*, 2006], [Park C. *et al*, 2000]

El método de obtención que se emplee será similar al empleado en nanoemulsión [E. Mijares, 2008] pero el núcleo o semilla estará previsto por un sólido inorgánico junto a un monómero duro (VAM $T_g=40^{\circ}\text{C}$) con una segunda etapa donde se recubre con un copolímero de vinil acrílico para formar la coraza, adicionando una pequeña cantidad de entrecruzante que impedirá que cuando se adicione el monómero que formará dicha coraza se solubilice el polímero; en este tipo de polímero estructurado se pueden combinar las propiedades de distintos monómeros para obtener materiales con cualidades diferentes. Previo a esto es necesario someter el pigmento a un proceso de acoplamiento con el agente silano para su adición al sistema reactivo, estas partículas forman un núcleo con una capa de extremos reactivos provistos por el agente acoplador que serán tratados inmediatamente en el proceso de polimerización en emulsión para proveer de enlaces covalentes entre el núcleo y la resina. La coraza está constituida por un copolímero de dos monómeros duros y uno blando que garantiza las condiciones de flexibilidad, resistencia al impacto y temperatura de formación de la película deseada.

Se valida la efectividad del desarrollo sometiendo a prueba pinturas base agua de alto desempeño denominados en el mercado como Vinilos Tipo 1 o Super lavables, esperando que se mejoren algunas de las propiedades características de este tipo de pinturas como resistencia a la abrasión, dureza al rayado y ranurado, resistencia al álcali, lavabilidad y opacidad. Estas propiedades serán evaluadas según la norma técnica colombiana NTC1335. Para esto fue necesario la realización de una resina patrón o de comparación en la cual no se adiciona el compuesto reforzante o agente acoplador.

La resina resultante deberá ajustarse a las especificaciones comerciales que cumplan con la norma técnica colombiana (NTC 1774). Se analiza la morfología y condiciones de superficie mediante la Microscopia electrónica de barrido (SEM), Distribución de tamaño de partícula, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medición del potencial Zeta.

1. Marco teórico

En este capítulo se presentan aspectos generales de las pinturas, agentes de acoplamiento tipo silano, los polímeros en emulsión y su proceso de polimerización.

1.1 Aspectos generales de las pinturas al agua tipo emulsión

Qué sería de nuestro modo de vida sin color; para donde quiera que miremos los objetos contruidos por el hombre están recubiertos de una infinita serie de matices y colores que los imprimen de una propia estética y apariencia; en nuestro vehículos, muebles, dentro y fuera de nuestras casas e inclusive en nuestro vestuario y accesorios usamos los recubrimientos para proteger, decorar y prolongar la vida útil de los elementos. Dentro de la interminable lista de recubrimientos se encuentran las pinturas, que a groso modo tratan de una extensa gama de productos que al depositarse o aplicarse sobre un sustrato forma sobre este una película o capa que al secarse o reaccionar adquiere características específicas con las que fue concebida, generalmente color y protección contra uno o varios agentes específicos externos que atenten contra la integridad de la superficie del sustrato. La característica final de color no es requisito para concebirla como pintura ya que existen dentro de esta clase de

productos, algunos en los cuales el acabado final no posee un color perceptible (transparentes), si no que se crean para dar protección y brillo a un sustrato determinado, como son las lacas transparentes y los barnices.

1.1.1 Componentes

- Ligantes

Una pintura es una mezcla con sólidos en suspensión donde uno de los componentes principales es la resina o ligante; este compuesto coalesce con los demás componentes sólidos de la mezcla en el momento que todos los componentes volátiles abandonan el sistema formando una capa continua o película seca, uniendo o ligando la fase dispersa al sustrato. A la resina se le atribuyen algunas de las propiedades más importantes de una pintura como la resistencia a la abrasión, a la corrosión, al lavado, a la humedad, a ataque de agentes químicos, el brillo, la adherencia entre muchas.

- Pigmentos

Otro insumo que define a una pintura es el pigmento que se incorpora a la mezcla para atribuirle estabilidad, cuerpo, opacidad y color al producto. Suelen ser insolubles y opacos, naturales o sintéticos, inorgánicos u orgánicos. Dentro de los pigmentos orgánicos se pueden encontrar sales metálicas de compuestos policíclicos, pigmentos azoicos, ftalocianina y negros de humos. En el caso de los pigmentos inorgánicos se suelen usar óxidos de titanio, hierro y cobre, sulfatos de aluminio y zinc, silico aluminatos de sodio polisulfurados, cromatos de plomo, sulfuros de cadmio, aluminos irregulares entre otros. [J. Carbonell. 2009]

Las diferencias se pueden observar en la siguiente tabla:

Tabla 1-1: Propiedades globales de los pigmentos.

Propiedades de los pigmentos orgánicos e inorgánicos		
Características	Pigmentos orgánicos	Pigmentos inorgánicos
Resistencia térmica	Media a Baja	Alta
Solidez a la luz	Diversos niveles	Siempre alta
Poder de cobertura	Bajo	Alto
Poder de tintura	Alto	Bajo
Densidad	Baja	Bajo
Tamaño de partícula	Pequeña	Grande
Partículas primarias	0.01 a 0.02 μm	> 0.2 μm
Gama de colores	Grande	Limitada
Impacto ambiental	Mínimo	Critico

Fuente: Inpra latina pagina 14 vol 18 N°1, 2013

En la tabla se presenta la consideración de representantes de empresas del medio en América Latina respecto a productos comerciales que consideran a la vanguardia del mercado. (Grupo Lamberti de México, Arquimex de Argentina, D'mapri de Colombia y Lanxess de Brasil)

El pigmento de mayor uso es el dióxido de titanio, que en los últimos años ha tenido un aumento significativo en su precio [Virtual pro 98, 2010]^Y; este óxido metálico es ampliamente empleado debido a su alto índice de refracción ($n_D=2.5-2.7$), ideal para el color blanco y pasteles, los de mayor demanda para vinilos arquitectónicos. Este pigmento provee de un alto poder cubriente, resistencia a la luz, calor y al ataque de agentes químicos.

^Y C. Linares. Materias primas: la incertidumbre constante. Pinturas y recubrimientos Tichem Grop. Virtual Pro 98 [en línea, 23/03/2012] <http://www.inpralatina.com/201204122367/articulos/pinturas-y-recubrimientos/materias-primas-la-constante-incertidumbre.html>

El dióxido de titanio se puede obtener por dos métodos: Vía sulfato y vía cloruro, procesos fuertemente contaminantes. Recibe tratamientos con sílice, aluminio, manganeso y/o zirconio; además tratamientos orgánicos con el fin de mejorar su dispersión y estabilidad de color. Actualmente se buscan productos o procesos que disminuyan o reemplacen el uso de este pigmento por su alto costo e impacto ambiental, el principal desarrollo se concentra en pigmentos tipo extendedores generalmente silicatos de aluminio de alto índice de refracción.

- Solventes

Los solventes son sustancias encargadas de disolver o solubilizar las resinas o ligantes empleados sirviendo de medio de dispersión y regulando la velocidad de evaporación y obtención de una película seca. Suelen clasificar las pinturas como base agua cuando su solvente es este compuesto o base aceite cuando el disolvente empleado es un compuesto alifático o aromático volátil como el varsol, xileno, butilo etc; usados especialmente como agentes de solubilización de resinas alquídicas, poliuretánicas o epoxicas. Las pinturas base agua solubilizan resinas tipo látex obtenidas de la reacción de dos o más monómeros y suelen ser el solvente usado en vinilos arquitectónicos y en los últimos años empleado para la fabricación de pinturas para tráfico liviano, esmaltes y epóxicos.

- Cargas

Las cargas o rellenos son compuestos minerales sólidos que aportan textura, modifican la viscosidad, definen el porcentaje de sólidos y generan opacidad en una pintura. La calidad y estructura de la carga afectan ampliamente a la pintura resultante y su desempeño.

- Aditivos

Son una serie de compuestos que modifican características finales en una pintura, como lo son la viscosidad, la formación de espuma, grado de dispersión, velocidad de secado, tensión superficial, estabilidad y correcta formación de la película etc.

1.1.2 Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de una pintura es mecánico y sencillo, sin embargo el orden de adición, tiempos de ejecución de cada una de las etapas influye significativamente en las propiedades finales y estabilidad del producto obtenido.

La primera etapa en la elaboración de una pintura convencional es la dispersión en donde se homogenizan los pigmentos, disolventes, resinas y aditivos de una pintura formando una fase continua que se desea libre de agregados de pigmentos y/o cargas; como este requerimiento en ocasiones no se cumple con una simple dispersión con agitación a alta velocidad se suele pasar por una etapa de molienda o molienda donde se reduce el tamaño de partículas de los sólidos en suspensión, usando generalmente molinos de perlas o bolas.

La dilución let down representa una etapa de ajuste con la adición de otros componentes que le conciben propiedades singulares al tipo de pintura elaborada. El proceso de elaboración suele terminar con un ajuste de la viscosidad dependiendo de las necesidades de cada pintura.

1.1.3 Clasificación

Existen diversas formas de clasificar las pinturas, que van desde el tipo de resina o ligante, del solvente empleado y/o de la aplicación final.

Según su aplicación las pinturas suelen clasificarse como pinturas de decoración, pinturas para tráfico, pinturas automotivas y pinturas industriales. Dentro las pinturas para decoración se encuentran las pinturas de emulsión, las imprimaciones y esmaltes, barnices, lacas o lasures, y los productos auxiliares (masillas y estucos).

Las pinturas de emulsión o vinilos arquitectónicos son pinturas en base acuosa cuyo solvente es el agua usada en la decoración y protección de elementos arquitectónicos y de mampostería, siendo las paredes y techos de fibrocemento de las casas convencionales los principales soportes o sustratos de estas pinturas. La emulsión estructurada que se desarrolla pretende mejorar el desempeño de estas pinturas por lo que se presenta la clasificación de estos vinilos según la norma técnica colombiana NTC 1335.

El instituto Colombiano de normas técnicas y Certificación (ICONTEC) es el organismo nacional encargado de la normalización, certificación de normas de calidad y estandarización para las empresas y actividades profesionales; siendo el representante de la organización internacional para la estandarización (ISO) en Colombia.

Este instituto con el apoyo de varias empresas del sector expiden la norma técnica colombiana NTC 1335 – Pinturas al agua tipo emulsión. Esta norma clasifica los vinilos en tres tipos con base al desempeño en una serie de pruebas en su mayoría cualitativas en donde el tipo 1 corresponde a una pintura de mayor desempeño recomendada para exteriores, el tipo 2 un vinilo de propiedades intermedias recomendada para interiores y por ultimo una tipo 3 cuyo uso solo se limita a cielos rasos o a superficies donde no se ejerzan desgastes considerables.

A continuación se muestra un aparte de algunas de las propiedades que considera la norma para clasificar estos vinilos

Tabla 1-2: Clasificación de los vinilos arquitectónicos

Característica	Unidad	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Porcentaje de sólidos	Fracción en volumen, % mínimo	35	32	30
Finura de dispersión	Hegman mínimo	4	3	3
Poder Cubriente	Relación de contraste, % mínimo	96	95	95
Tiempo de secamiento repinte	Horas máximo	4	4	4
Resistencia a la abrasión húmeda	Ciclos mínimo	400	50	NA
Lavabilidad	Porcentaje mínimo	80	50	NA
Resistencia al agua	Presencia cambios notorios de color, arrugamiento, ampollamiento o defecto visible después de 4 horas de aplicación	No presenta	No presenta	NA
Resistencia al álcali	Presencia cambios notorios de color, arrugamiento, ampollamiento o defecto visible después de 4 horas de aplicación	No presenta	No presenta	NA

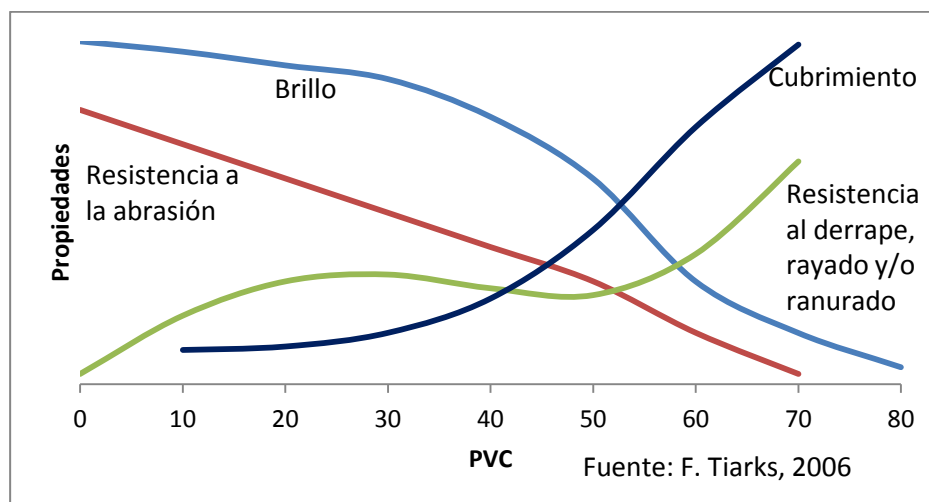
Fuente: ICONTEC NTC 1335 cuarta actualización.

El vinilo tipo 1 es el de mayor interés en el mercado por su buen cubrimiento y desempeño en la prueba de lavabilidad y resistencia al agua; siendo estas

características donde se concentran los desarrollos y el esfuerzo del formulador de pinturas para maximizar el desempeño del producto.

A partir de estas consideraciones, la concentración volumétrica de pigmento (PVC-pigment volumen concentration) que relaciona el volumen de pigmentos y cargas con el volumen del ligante en la pintura, es uno de los parámetros clave para el ajuste en las características finales de una pintura donde se tiene que a bajos valores de PVC se obtienen películas con una alta resistencia a la abrasión y brillo, pero con una blancura, resistencia al derrape, rayado, ranurado y cubrimiento bajo; hecho que se suele representar gráficamente de la siguiente forma:

Figura 1-1: Dependencia de las propiedades características de una pintura respecto al PVC en su formulación



De la anterior grafica se suele ubicar la concentración crítica volumétrica de pigmento (CPVC) que representa la máxima concentración de pigmentos para la cual todos los espacios o poros en una película de pintura están ocupados por la resina. Sin embargo en la práctica este punto no representa un óptimo sino un punto donde las propiedades de la pintura cambian drásticamente obteniendo características distintas y por ende diferentes usos finales. Al sobrepasar este

punto (CPVC) se produce un aumento de la porosidad del film de pintura, aumento en la absorción del agua, pérdida del efecto barrera frente a los contaminantes exteriores solubles en agua, pérdida de resistencia al frote húmedo, pérdida del brillo, de poder de cubrimiento tanto en seco como en humedad, de ahí el interés de obtener una resina que mantenga o mejore el desempeño de una pintura sin la necesidad de aumentar su contenido en una pintura dada. [J. Carbonell, 2009]

1.1.4 Aspectos ambientales

El ambiente no sólo se ve afectado por las emisiones y desechos producidos asociados a la producción de pinturas a nivel industrial, sino además por la exposición de los trabajadores y consumidores a solventes y/o pigmentos orgánicos dañinos para la salud. El impacto del contenido de compuestos orgánicos volátiles en las pinturas ha hecho que en la actualidad se conduzcan los esfuerzos en investigación y desarrollo a disminuir el contenido de estos disolventes en las pinturas, es por eso que con el desarrollo de resinas que permitan obtener mejores desempeños o eficiencias se podrán disminuir los ciclos de repintado o el porcentaje de compuestos derivados del petróleo en las pinturas convencionales.

Las plantas de producción de pinturas generan grandes cantidades de desperdicios peligrosos y no peligrosos, que provienen de diversas fuentes como agua de desperdicio de limpieza de equipos, solventes, filtros cartucho, polvos de pigmentos, residuos de pintura sin posibilidad de reprocesar, entre otros. Reducir la generación de estos desperdicios en la fuente o reciclarlos traerá muchos beneficios a la industria, ya que se reducirán costos de materia prima, costos generados por disposición de desechos y disminución de las responsabilidades asociadas a la disposición de material peligroso.

Reducir desperdicios es una prioridad para la industria manufacturera de las pinturas, tintas y recubrimientos. Estas industrias constituyen el 44% del mercado de los solventes en estados unidos (CERI, 1990) Los solventes son usados como vehículos para la resinas y pigmentos así como para la limpieza de la maquinaria usada en la producción. Aunque los solventes son destilados y recuperados, los que permanecen en la pintura no son recuperados. En 1984 california deposito 21000 toneladas de solvente como residuo proveniente de las pinturas (ICF, 1986). El uso de monómeros tóxicos es otro causante de la contaminación generada por esta industria por lo que esta debe replantear sus procesos con buenas prácticas de manufactura, cambios de tecnología, reducción o cambio de las materias primas y el buen uso o reúso de los desperdicios.

1.1.5 Aspectos económicos

El mercado de las pinturas se divide en tres grupos: arquitectónico, industrial y automotivo, este último ha crecido ya que se ha incrementado la compra de automóviles, Dilson Ferreira, Presidente Ejecutivo de la Asociación de Fabricantes de Pinturas de Brasil menciona que las caídas más fuertes se evidencian en lo industrial por la crisis que enfrentan varias compañías que han dejado a un segundo plano la protección de superficies y equipos. El sector arquitectónico también tuvo un crecimiento leve del 4% no por el aumento en el repintado, sino por el gran aumento en las construcciones en América latina, donde Colombia presenta un aumento considerable.

Juan Carlos Velásquez, Gerente de la Línea de Mantenimiento y Marinas de la Compañía Global de Pinturas Pintuco, expresó que “el balance en la línea de mantenimiento industrial es bueno. Fue un año difícil, pero logramos mantener nuestra posición de liderazgo, al mismo tiempo, logramos iniciar la implementación de la línea International Paint en Colombia. Fue un año difícil por la contracción de los mercados mundiales y por qué en general la industria cayó en su producción y en sus inversiones. Por ejemplo, en el tema de inversiones en

almacenes de gran superficie se sintió la caída de un crecimiento que se tenía de mucha construcción de almacenes. El único sector que sí mantuvo sus inversiones fue el petrolero por todo lo que Ecopetrol (compañía estatal colombiana) y sus asociadas inyectaron al mercado, aunque de alguna forma se sintió al tener algunos retrasos con la refinería de Cartagena”. [Virtual pro, 2009]

El precio de la energía y de algunas materias primas como el dióxido de titanio que ha aumentado sus precios en más de un 12% desde el 2008 (H. B. Fuller, 2011) crea la necesidad de disminuir o dar un uso más adecuado a estos recursos con procesos más eficaces y eficientes.

1.2 Aspectos generales de las resinas para pinturas

Las resinas o ligantes para pinturas constituyen una amplia gama vehículos fijos para los componentes de la pintura; el rol que desempeñan estos compuestos en la pintura es indudablemente el más importante al ser este, el encargado en determinar las propiedades finales de una pintura. Dependiendo la aplicación final del recubrimiento se pueden encontrar en el mercado una variedad de resinas, de las cuales se destacan las siguientes:

1.2.1 Principales resinas o ligantes

J. Carbonell. (2009), resume en su libro los siguientes ligantes de uso frecuente por la industria de las pinturas.

-Resinas fenolicas: Obtenidas de la reacción de grupos fenol que originan pinturas con buena resistencia a la intemperie.

-Resinas Alquílicas o gliceroftálicas: Son las resinas obtenidas de la de esterificación de un ácido dicarboxílico y un poliol, generalmente se obtiene de la reacción del anhídrido ftálico o ácido ftálico, glicerina y un ácido graso proveniente de un aceite, en Colombia se suele usar el aceite de palma, tofa y soya, su uso suele limitarse a la elaboración de esmalte sintético, barnices, lacas catalizadas y anticorrosivos.

En función de la cantidad de ácidos grasos estas resinas suelen clasificarse como alquílicas largas en aceite cuando contienen entre 55% y 80% de ácidos con las que se obtienen productos de buen brillo pero bajo secado; las que tienen entre 45% y 55% de aceite que presentan un mejor secado y un brillo aceptable y por último las resinas de secado rápido o cortas en aceite del 35% al 45%. También se suelen encontrar diversas modificaciones con estireno, vinil tolueno y/o uretano para mejorar el secado, resistencia a la abrasión y retención del brillo.

-Resinas poliuretanos: Son las que provienen de la reacción de poliésteres con grupos hidroxilos libres con isocianatos. Dependiendo del poliol empleado se obtienen pinturas con elevadas resistencia al ataque del agua y productos químicos, buena retención del color o brillo, resistencia a altas temperaturas y buena durabilidad por lo que su uso se concentra en aplicaciones industriales.

-Resinas de caucho clorado: Se obtienen de la reacción del cloro con el caucho natural, posee una gran resistencia al agua y a los álcalis por lo que su uso se restringe a la elaboración de pinturas para piscinas.

-Resina de polímeros en emulsión: Son los más usados en la industria de las pinturas, se obtienen por la polimerización de uno o más monómeros derivados del petróleo en un proceso batch de polimerización por emulsión o dispersión. Dependiendo la aplicación deseada se pueden obtener resinas epoxicas, de poliuretano, vinil acrílicas, vinil veova, vinilo oleofina, de etileno, acrílicos, esterinadas, acrílicas y acrílicas estirenadas.

1.2.2 Polimerización en emulsión

Existen varios métodos para obtener resinas de copolímeros en emulsión para pinturas, la siguiente tabla resume los posibles mecanismos de polimerización por lotes, cada uno con diferentes aplicaciones y limitaciones, en función de la solubilidad con el diluyente empleado. [C. López, 2011]

Tabla 1-3: Tipos de polimerización en procesos por lotes

Tipo de polimerización	Monómero soluble	Polímero soluble	Iniciador Soluble	Observación
Solución	SI	SI	SI	Se obtienen polímeros de bajo peso molecular, y baja viscosidad
Precipitación	SI	NO	NO	Polímero precipita y tiene pocas oportunidades de crecer
Dispersión	SI	NO	NO	Se adiciona dispersante para evitar precipitación del polímero
Suspensión	NO	NO	NO	Se adicionan agentes de suspensión para que se dé la polimerización en las gotas
Emulsión	NO	NO	SI	Adición de tenso activos que forman micelas, en donde se da la polimerización

El método para la obtención de la resina por preferencia es la polimerización por emulsión [L. H. Sperling. 2006] ya que es un proceso sencillo por lotes donde se obtiene un mayor control, temperaturas menores de reacción (dependiendo del tipo de resina a sintetizar) y productos que no requieren tratamientos intensivos de purificación o adecuación. El proceso básicamente consta de la mezcla de monómero, surfactante e iniciador (fuente de radicales libres para el proceso de polimerización) en un líquido que forme la fase continua, el surfactante genera micelas en un proceso análogo al de la acción limpiadora de un jabón, al inicio de

la reacción el surfactante está formando micelas compuestas de 50 a 100 moléculas, formando estructuras separadas por capas de moléculas de agua de un espesor de 2nm; la adición del iniciador da lugar a la formación de radicales libres en el sistema y la migración de estos hacia las micelas de monómero solubilizado inician la polimerización; mientras el polímero se forma, las micelas continúan suministrando monómero que toman de la disolución o de las gotas de monómero; la propagación tiene lugar en las partículas de polímero que están embebidas de monómero que alimentan a otras partículas en crecimiento por difusión a través de la fase acuosa. Dichas partículas de polímero pueden contener hasta un 50% de monómero en el punto en que desaparecen las gotas del mismo (60-80% conversión) y la velocidad que se ha mantenido prácticamente constante empieza a disminuir, hasta completar la polimerización. [C. S. Chern, 2006]

Composición:

Para obtener un polímero en emulsión es necesario el uso de uno o más monómeros, iniciadores, surfactantes, buffers, coloides protectores y otros aditivos. La concentración o formulación de estos compuestos dependen fundamentalmente de las propiedades deseadas siendo las de mayor importancia, el contenido de sólidos, la viscosidad, la temperatura de transición vítrea y la temperatura mínima de formación de película.

- Monómeros:

Son los componentes unitarios que van a formar una cadena polimérica. Se clasifican en polímeros duros o de alta temperatura de transición vítrea (T_g) o blandos con baja T_g . La temperatura de transición vítrea del polímero tiene una relación directa con la temperatura mínima de formación de la película (MFFT), y a la vez determinará las características finales del recubrimiento en cuanto a dureza, resistencia al rayado, adherencia entre otras, que se resumen a continuación:

Tabla 1-4: Propiedades específicas de los homopolímeros convencionales

Monómero	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
α metil estireno	◆◆◆	◆	◆◆◆	◆	◆◆◆	◆◆◆	
Estireno	◆◆◆	◆	◆◆◆	◆	◆◆◆	◆◆◆	◆◆◆
Vinil tolueno	◆◆	◆	◆◆◆	◆	◆◆◆		
Acrilonitrilo	◆◆◆	◆	◆	◆	◆◆◆		
Metil Metacrilato	◆◆	◆	◆◆	◆◆	◆◆	◆◆	◆◆
Etil Metacrilato	◆◆	◆	◆◆◆	◆◆	◆◆	◆◆◆	
Butil Metacrilato	◆◆	◆◆	◆◆◆	◆◆◆	◆◆◆	◆◆◆	
Ácido metacrílico	◆◆	◆	◆◆		◆◆	◆◆	◆◆
2-Hidroxietil metacrilato	◆◆	◆	◆◆◆		◆◆◆	◆	
2-Hidroxietil acrilato	◆◆	◆	◆◆◆		◆◆◆	◆	◆
Metil acrilato	◆	◆◆	◆◆	◆	◆	◆◆	◆
Etil acrilato	◆	◆◆	◆◆	◆◆	◆◆	◆◆	◆◆
Butil acrilato	◆	◆◆◆	◆◆	◆◆◆	◆◆	◆◆	◆◆◆
Vinil acetato	◆◆	◆◆	◆	◆◆◆	◆◆◆	◆◆	◆◆◆
2-Etil Hexil acrilato	◆	◆◆◆	◆	◆◆	◆◆	◆◆	
Ácido acrílico	◆◆	◆	◆		◆◆◆		◆◆
Acrilamida	◆◆	◆	◆				

(Adaptado de J. Carbonell., 2009)

Convenciones: ◆: Mala ◆◆: Regular ◆◆◆: Buena

F1: Dureza. F2: Flexibilidad. F3: Resistencia a álcalis. F4: Resistencia a la luz UV. F5: Resistencia al agua. F6: Brillo. F7: Adherencia.

- Iniciadores:

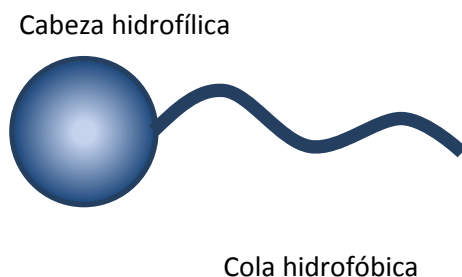
Los iniciadores son sales solubles en agua que se descomponen térmicamente para formar radicales libres que aumentan la velocidad de reacción sin constituirse como catalizadores. Los más empleados son los persulfatos de metales como el sodio o el potasio donde la parte activa de los componentes es el enlace oxígeno-oxígeno, sobre el cual ocurre el rompimiento homolítico, los grupos enlazados a este enlace son muy importantes ya que estabilizan al radical formado, aumentando la vida media de este lo suficiente para que reaccione con los monómeros. En algunos procesos suelen emplearse compuestos reductores para crear un par redox que suele usarse para la etapa de agotamiento o remate de la reacción.

- Surfactantes

Los surfactantes o tensoactivos son compuestos de bajo peso molecular encargados de la formación de micelas, sitios para la formación de partículas de monómero; al poseer un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico son capaces de alterar el grado de energía libre de Gibbs de las superficies del solvente y de los monómeros al reducir la tensión superficial entre ellos.

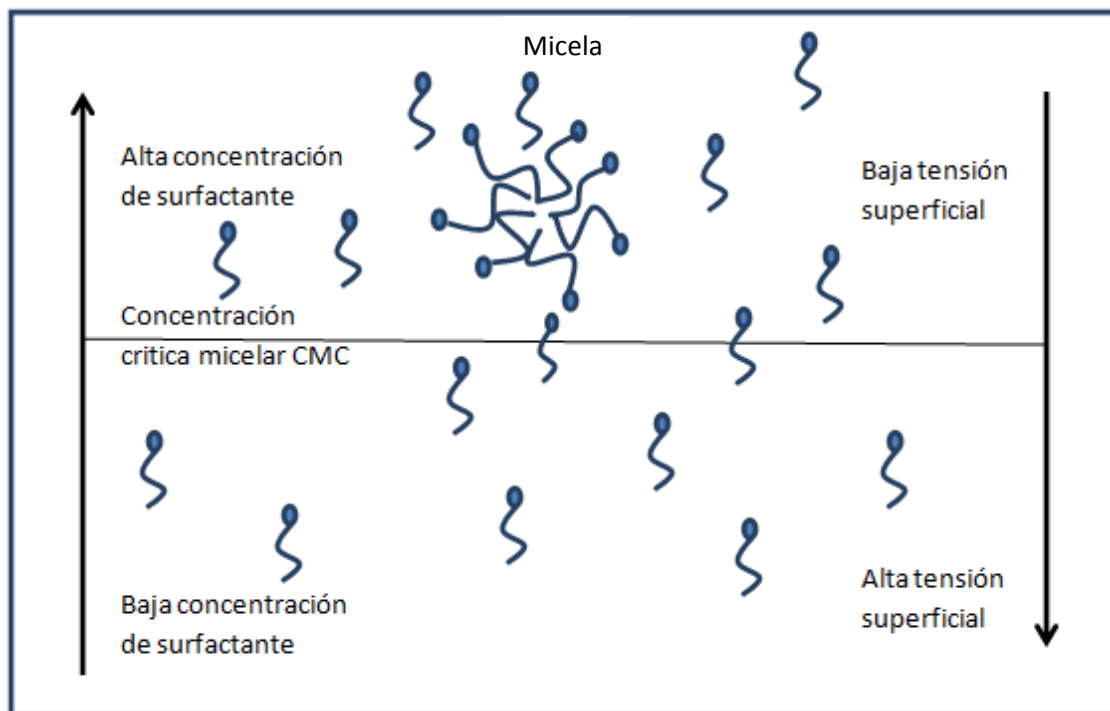
Los tensoactivos se clasifican por su carga como aniónicos, no iónicos, catiónicos y zwitteriónicos.

Figura 1-2: Representación de la estructura de un surfactante



En solución, los surfactantes tienden a agruparse en las interfaces, que en altas concentraciones forman estructuras características llamadas micelas, que suelen unirse por sus colas lipofílicas como se muestra en la figura 1-3.

Figura 1-3: Formación de micelas



La concentración de tensoactivo en la cual ocurre este fenómeno se conoce como concentración crítica micelar (CMC), y su valor se asocia al cambio en la tensión superficial de la solución. Como se muestra en la figura, al aumentar la concentración de surfactante se disminuye la tensión superficial hasta obtener un valor bajo constante que se da cuando todas las moléculas de surfactantes se disponen a formar micelas con las demás. En las micelas se alojan las fuentes o reservorios de monómero que harán parte de la cadena del polímero, así que permite la interacción entre el monómero y el solvente (agua). [C. López, 2011]

- **Buffers**

Las sustancias como el bicarbonato de sodio, acetato de sodio, bórax entre otros se usan para regular el pH del sistema de reacción y evitar la reacción de hidrólisis de algunos monómeros como los ester acrílicos que ocurren a un pH elevado. Controlar el pH durante la polimerización es importante para obtener una emulsión estable y un tamaño de partícula adecuado. Sistemas muy ácidos ($\text{pH} < 4$) pueden generar descomposición acelerada de iniciadores de persulfato lo que conlleva a la reducción de la conversión debido a la disminución de la presencia de radicales libres en el sistema. En la formulación de emulsiones se busca obtener pH en un rango de 4 a 5 cuando se emplean este tipo de tensoactivos, a demás en este rango se favorece la descomposición del iniciador

- **Coloides protectores y modificadores reológicos**

La física y química de superficie de las partículas y micelas formadas forman un papel importante en la estabilidad de la emulsión, la definición del procedimiento de polimerización genera una serie de variables que define y singulariza cada sistema reactivo; por ejemplo la cantidad de iniciador o tensoactivo absorbido en la superficie de las partículas genera un medio específico con un gran impacto en el mecanismo y cinética de polimerización, así como de su estabilidad y oposición a la coagulación y/o floculación. El uso de surfactantes no iónicos suele emplearse para mejorar la estabilidad de las emulsiones especialmente para resinas con periodos largos de almacenamiento. En sistemas basados de vinil acetato se suelen emplear polímeros solubles en agua como el polivitalcohol o hidroxietilcelulosa (HEC), estos a su vez aumentan la viscosidad de la emulsión, y se debe tener en cuenta que si emplea HECs estos cumplen su función en pH básico por lo que el uso de modificadores de pH como el amoniaco serán necesarios. [P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, 1997]

- **Otros aditivos**

Modificadores de pH, coalescentes, plastificantes, agentes de transferencia de cadena, agentes entrecuzantes, promotores de adhesión, surfactantes post reacción y una serie de aditivos suplementarios suelen usarse para mejorar algunas propiedades del producto como flexibilidad, pH, comportamiento reológico, desempeño mecánico, entre otros. La función de los aditivos auxiliares en su mayoría corresponde a mejorar la estabilidad de almacenamiento de las emulsiones por lo que podemos encontrar biocidas, fungicidas, absorbentes de luz ultravioleta y antioxidantes

1.3 Resinas poliméricas estructuradas

En la actualidad el uso de los recubrimientos se sigue extendiendo a campos de aplicación o condiciones de desempeño cada vez más exigentes por lo que el uso de polímeros con un alto desempeño y características que respondan positivamente a las necesidades del mercado se vienen desarrollando, una respuesta innovadora a estas necesidades es el desarrollo de polímeros estructurados.

1.3.1 Emulsiones estructuradas tipo núcleo – coraza

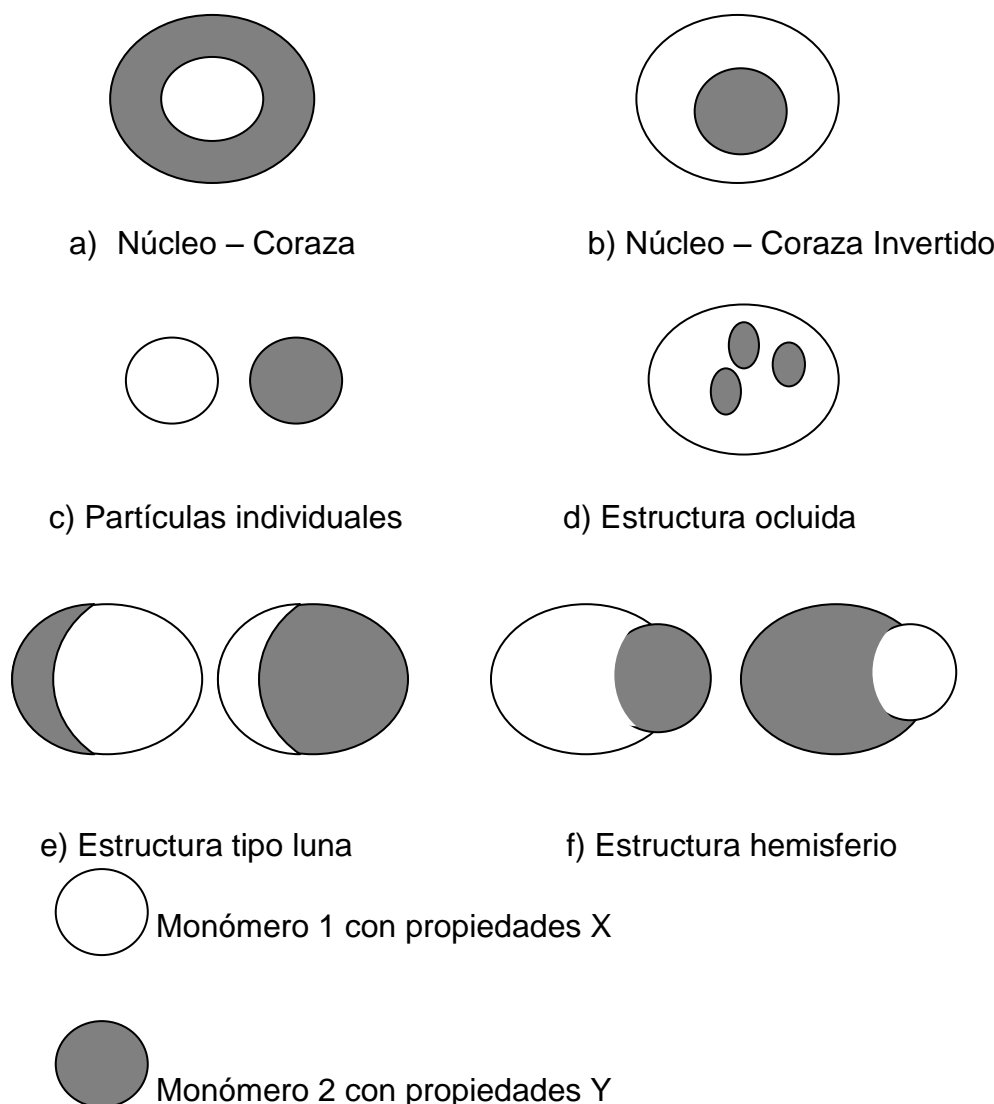
Emulsiones poliméricas con estructuras no uniformes suelen obtenerse de procesos de polimerización de varias etapas, en donde el producto obtenido tiene propiedades mecánicas y fisicoquímicas especiales o combinadas.

Las estructuras tipo núcleo – coraza provienen de un proceso de polimerización en emulsión de dos etapas. En la primera etapa se procede a la formación del núcleo, el cual está conformado de uno o más monómeros con propiedades características y una segunda fase de formación de una coraza la cual está

formada de otros monómeros o distintas proporciones que las empleadas en la formación del núcleo para obtener una coraza con propiedades distintas pero un producto final con una combinación de propiedades que expresa el núcleo y la coraza. Por ejemplo al usar un núcleo con monómeros rígidos y una coraza con monómeros flexibles se obtiene una emulsión rígida pero con buena resistencia al impacto.

Las morfologías más comunes que se obtienen al aplicar este procedimiento se muestran en la siguiente figura: [C. S. Cern. 2006]

Figura 1-4: Morfología de diversas estructuras tipo núcleo – coraza



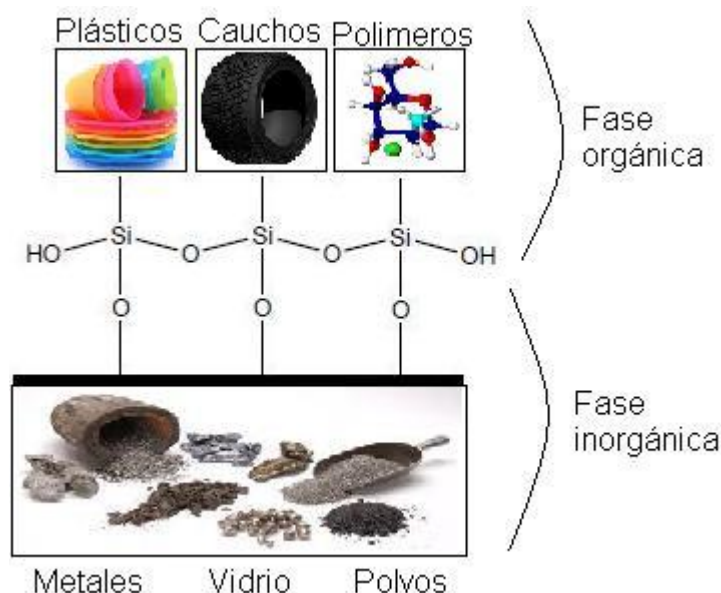
La obtención de una u otra morfología es complicada ya que depende de varios factores que la afectan como lo son la distribución y tamaño de los radicales libres y monómeros en las partículas de los polímeros, las fuerzas interfaciales y de superficie entre el par de polímeros, propiedades fisicoquímicas, condiciones de operación del reactor, temperaturas de transición vítreas de la pareja de copolímeros entre otros que hacen que sea difícil predecir y garantizar la formación de cada tipo de estructura. Se formularon emulsiones estructuradas con una relación aproximada de 30% de núcleo y 70% de coraza.

1.3.2 Emulsiones estructuradas con agentes acopladores

Algunos investigadores como L. M. Villa. (2010) y T. Mizutani, et al (2006), han desarrollado nano-emulsión compuesta para aumentar el desempeño en pinturas, conteniendo nano partículas de un núcleo de silica y copolímeros vinil acrílicos o metacrilatos. La silica ofrece la ventaja de poder obtener o sintetizar partículas de sílice de tamaños nanométricos mediante la radiación de ultrasonido y generar el acoplamiento in situ de estas partículas con el silano.

Los agentes silanos son compuestos basados en silicio que contienen dos tipos de reactividad, al poseer en su estructura un grupo organofuncional y un grupo hidrolizable lo que ofrece una reactividad con compuestos orgánicos y una compatibilidad o acople con compuestos inorgánicos, como se ilustra en la figura 1-5. [S. Sterman et al. 1966]

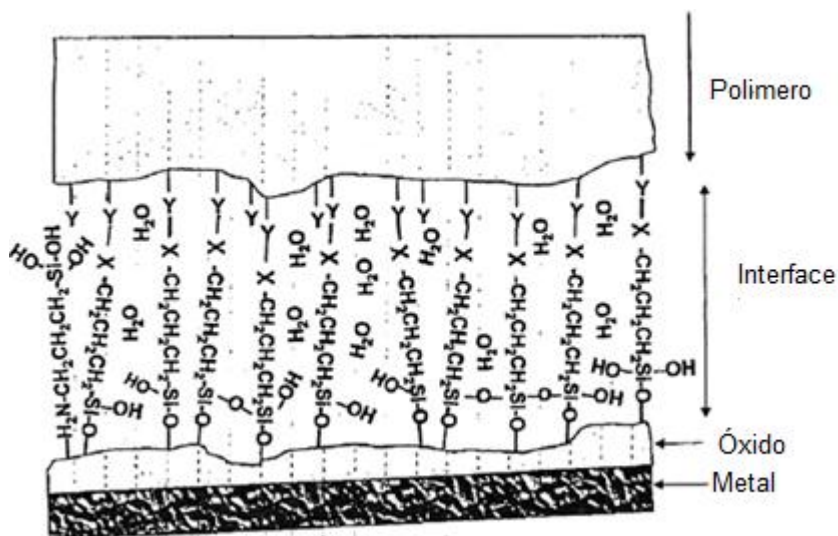
Figura 1-5: Mecanismo de acoplamiento de los agentes silanos



A esta dualidad reactiva se le atribuyen características como el aumento en la estabilidad de dispersión de un polímero en un solvente evitando la formación de segregados al formar superficies cargadas negativamente que se repelen entre sí, mejoran la adhesión y resistencia a condiciones ambientales de alta humedad al generar compuestos hidrorrepelentes y fomentando la adherencia de la emulsión al sustrato inorgánico al compatibilizar la parte orgánica y la parte inorgánica de un material.

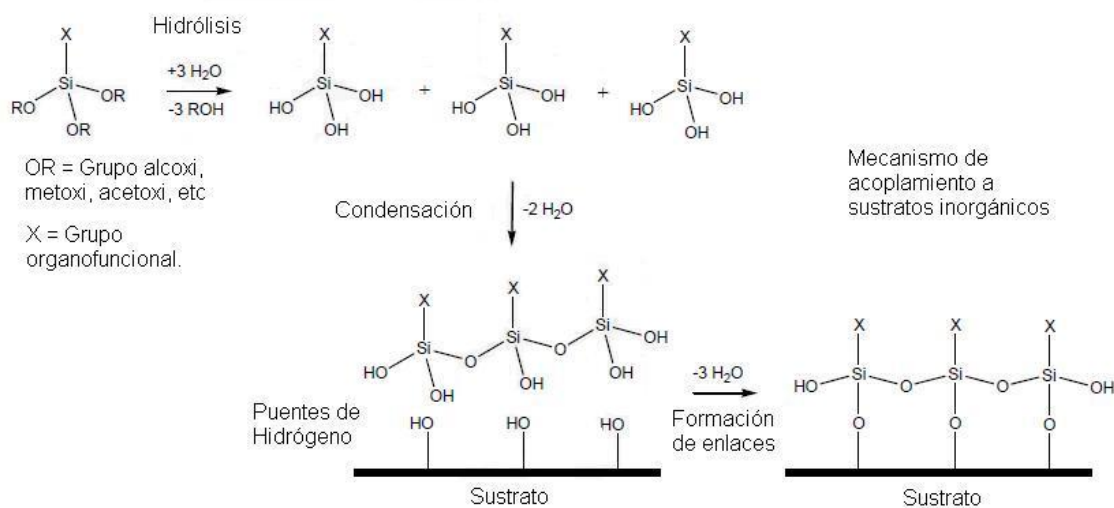
Los métodos habituales para el acoplamiento del sustrato inorgánico al silano suelen ser similares al de preparación de catalizadores [N. Granizo et al, 2011] o dependiendo de los recursos disponibles técnicas avanzadas como la deposición de películas de titanio por magnetron sputtering [T.D. Radjabov, 1995]. Por lo general antes de la aplicación los agentes de acoplamiento de tipo silano deben ser químicamente activados, los grupos alcoxy hidrolizables reaccionan en una solución de alcohol acuoso a un pH ácido de 4-5, formando silanol el cual condensa y se deposita en el sustrato con enlaces del tipo siloxano. [Matinlinna et al. 2007], representan gráficamente este hecho de la siguiente forma:

Figura 1-6: Acople de sustratos orgánico e inorgánico unido por un siloxano



El mecanismo de acoplamiento habitual con los sustratos inorgánicos lo representa la siguiente figura:

Figura 1-7: Mecanismo de acoplamiento de silanos a sustratos inorgánicos



Se han documentado diversos mecanismos de acoplamiento de los agentes silanos, el más común es el descrito en la figura anterior el cual puede suceder a un proceso de síntesis in situ de materiales como la sílica en donde se produce una hidrólisis a pH ácidos y presencia de alcoholes livianos para producir grupos silanol con presencia de grupos hidroxilo que pueden condensar y formar enlaces covalentes de tipo siloxanos y la correspondiente liberación de agua, en la reacción también se puede liberar alcohol si la condensación ocurre entre el silano y el silanol. [W. J. Van et al, 2005]

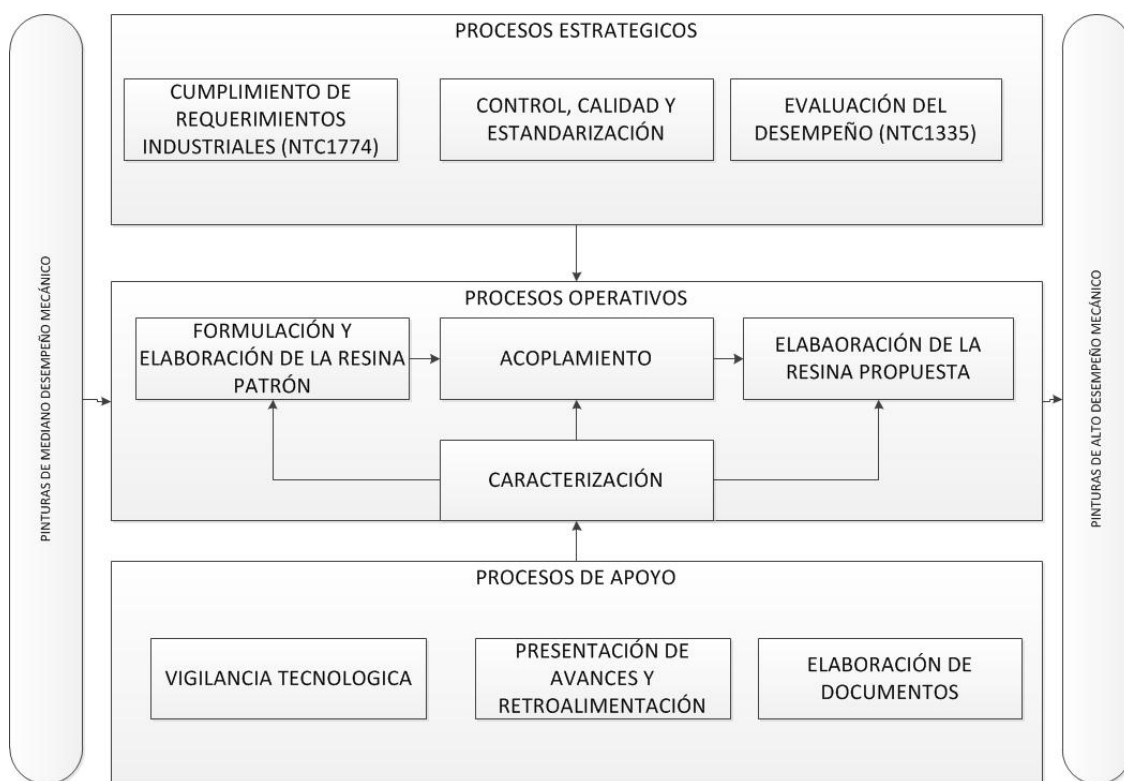
Otros mecanismos de acoplamiento se dan por adhesión con diferentes tipos de mecanismos como es el mecánico, por absorción, físico, químico y por difusión; estos se emplean cuando no es posible su preparación in situ con el sustrato como en el caso de algunos óxidos de metales que suelen usarse como pigmentos para pinturas o tintes. [S. Sterman et al. 1966]

Para el caso de la unión con la parte orgánica esta se debe a la alta reactividad de alguna de las partes del grupo silanol que aportan generalmente insaturaciones que reaccionan fácilmente con los copolímeros en una emulsión.

A la unión resultante se le atribuyen mejoras en las propiedades mecánicas, repelencia al agua, estabilidad en ambientes exigentes de humedad y alta temperatura. Una ideal interface para la promoción del enlace entre el dióxido de titanio y la resina deberá proveer un enlace covalente durable entre las partes orgánica e inorgánica que puede ser provista por la introducción de un grupo funcional apropiado del agente acoplador, adicional a esto la fuerza cohesiva de la interface deberá ser superior que la fuerza de la interfaz polimérica por lo que formará un híbrido orgánico-inorgánico robusto; la elección del agente acoplador es fundamental para el desarrollo del proyecto, donde se buscarán agentes acopladores con insaturaciones en su estructura para facilitar la reacción con el polímero. [C. Park et al, 2000] [S. Sterman, J. Marseden, 1966]

2. Materiales y métodos

Figura 2-1: Diagrama metodológico



Durante el desarrollo experimental de esta tesis sobresalen 4 etapas principales:

En la primera etapa se realiza un proceso extenuante de selección de materias primas y de parámetros de operación para la elaboración de una emulsión patrón o de comparación (núcleo – coraza, libre de agente acoplador) con el fin de tener una emulsión y condiciones de reacción con la cual se pueda cualificar el cambio en el desempeño mecánico de la resina puesta a prueba. En la segunda etapa la investigación se concentra en la obtención de un pigmento de dióxido de titanio acoplado a un agente de tipo silano que servirá como compuesto reforzante encargado del mejoramiento de algunas de las propiedades mecánicas a evaluar. Una vez obtenido este agente acoplante se procede a la tercera etapa en donde es adicionado al sistema reactivo formado en la primera etapa para así obtener una resina estructurada tipo núcleo-agente acoplador – coraza, el cual es evaluado y caracterizado y su desempeño evaluado en un vinilo arquitectónico.

2.1 Preparación del agente de refuerzo

El agente de refuerzo es el pigmento inorgánico vinculado a un agente acoplante del tipo silano (viniltrimetosilano), este agente reforzante hará parte del núcleo de la resina al formar enlaces covalentes con un homopolímero de vinil acetato; este polímero estructurado a su vez estará cubierto por una coraza de copolímeros de vinil acetato, 2 etil hexil acrilato y hexil metil metacrilato.

Debido a que se busca un efecto de refuerzo se decide usar un material inorgánico como elemento básico para estructurar las partículas del polímero, y debido a que en la industria de las pinturas el dióxido de titanio de tipo rutilo es frecuentemente usado como pigmento por su elevado efecto cubriente y alto índice de refracción, es el ideal para usarse como partícula de refuerzo. Las siguientes son referencias comerciales de dióxido de titanio disponible en el mercado de las emulsiones y pinturas en Colombia:

Tabla 2-1: Principales pigmentos de dióxido de titanio presentes en el mercado colombiano a 2014

Referencia	Productor	Precio bruto / Kg	Diámetro partícula	pH	Tratamiento orgánico	% de TiO ₂
CR-826	Tronox	6050	0.20 µm	8.5	SI	93
R 660	Schatleben	6350	0.22 µm	7.6	SI	93
R 902+	Dupont	6800	0.45 µm	7.9	SI	93
R 900	Dupont	6500	0.41µm	8.1	NO	94
BLR 699	HBC	5406	0.52µm	8.0	NO	94

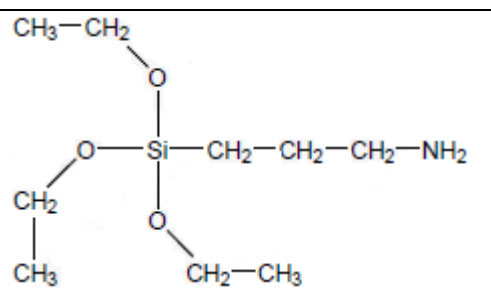
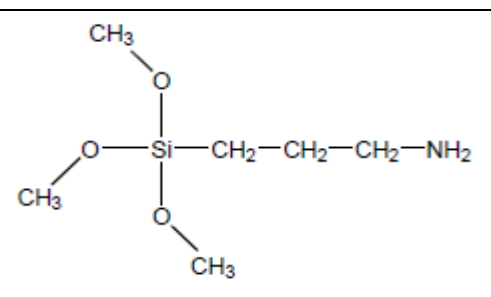
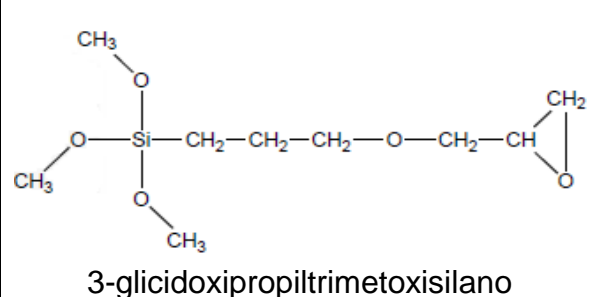
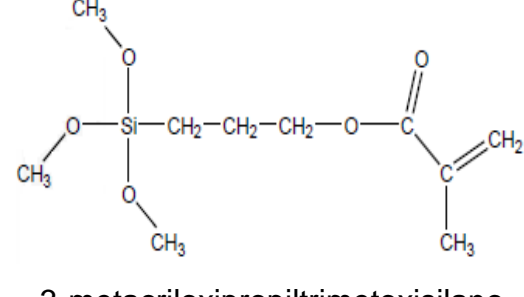
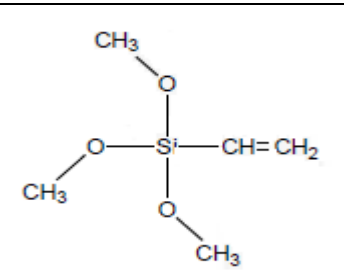
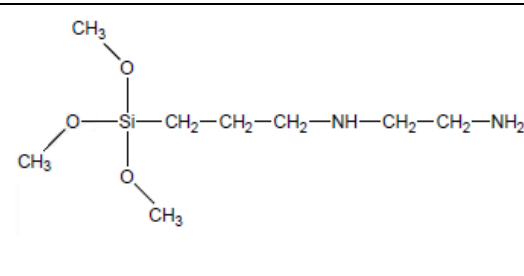
Fuente: Base de datos Pintucarmay 2014¹, precios en pesos colombianos

Con base en las fichas técnicas de estos productos, sus características cualitativas, el precio y la experiencia de uso se seleccionaron dos pigmentos que podría ser buenos candidatos para su uso como agentes acopladores siendo las referencias comerciales de dióxido de titanio R660® y el R 902+® los que mejor cumplían las exigencias que se focalizaban en priorizar las partículas con el menor diámetro de partícula y el mayor índice de refracción y dispersión. En el siguiente capítulo se mostrará las pruebas realizadas como criterio de selección para escoger la referencia de pigmento R660® como la más adecuada para su selección.

Respecto de la elección del agente acoplante se optó por el uso de silanos empleados en la industria de las resinas para pinturas, en donde suelen usarse como promotores de adhesión, algunos ejemplos están citados en la tabla 2-2.

¹ Pintucarmay. Empresa colombiana dedicada a la fabricación y venta de pinturas y recubrimientos, ubicados en el parque industrial de Sopó Cundinamarca – Colombia. El autor es gerente de planta de esta fábrica por lo que varios de los conceptos, datos o métodos son los empleados por esta fábrica o su gremio.

Tabla 2-2: Silanos usados en pinturas y recubrimientos

Silanos usados como promotores de adhesión en pinturas y recubrimientos	
 <p>3-aminopropiltriethoxisilano</p> <p>Para sustratos de PVC y Polietileno</p>	 <p>3-aminopropiltrimetoxisilano</p> <p>Primer para celantes de poliuretano</p>
 <p>3-glicidoxipropiltrimetoxisilano</p> <p>Mejora secado y resistencia húmeda a fibras de vidrio</p>	 <p>3-metacriloxipropiltrimetoxisilano</p> <p>Mejora adhesión y durabilidad en recubrimientos y adhesivos</p>
 <p>Viniltrimetoxisilano</p> <p>Entrecruzamiento con polietileno y comonómero en ligantes</p>	 <p>N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetixisilano</p> <p>Promotor adhesión en resinas epoxi</p>

El silano empleado para el acoplamiento es el Viniltrimetoxisilano que en Colombia comercialmente se encuentra bajos las referencias Geniosil® xl 10 de Wacker Silicones y como silanil 276® de BRB company. Este silano se usa en la

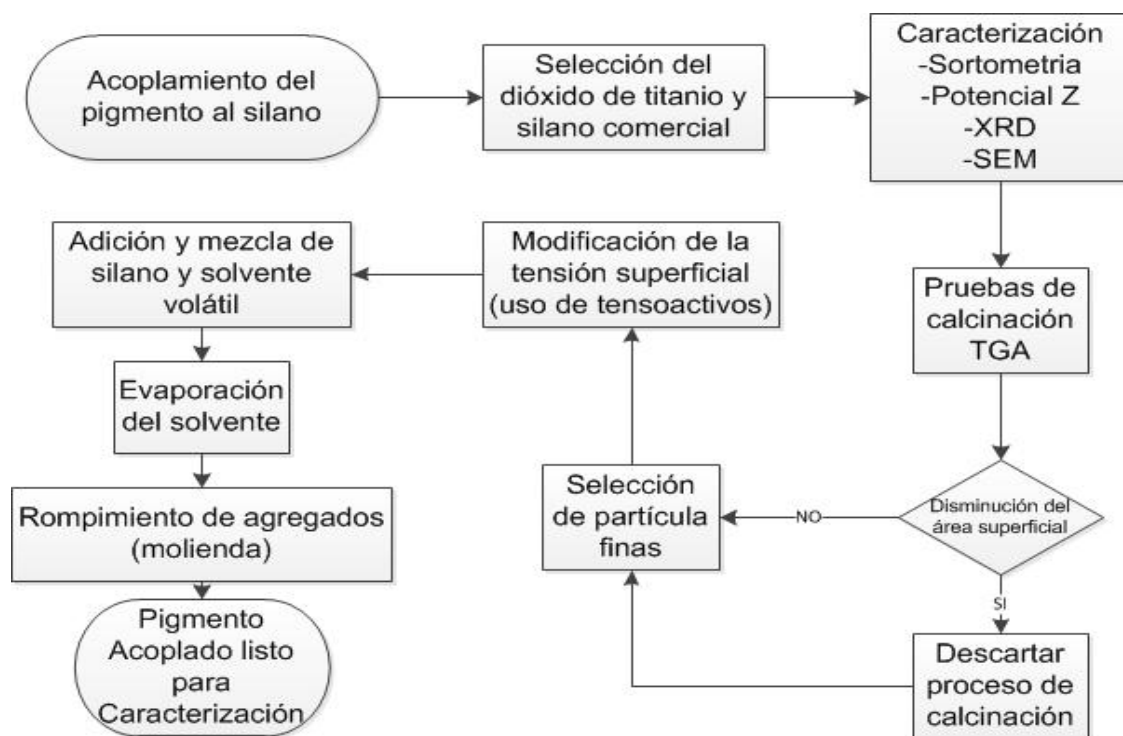
fabricación de tubos y cables de polietileno entrecruzado, como captador de agua en la producción de adhesivos modificados y en recubrimientos de superficie se emplea como comonomero en la formulación de resinas modificadas.

Tabla 2-3: Formulación para acoplamiento del agente de refuerzo

Compuesto	Fracción peso
Dióxido de titanio	18,7%
Agente silano	3,7%
Dispersante	2%
Tensoactivo	1%
Solvente (metanol)	74,6%

El mecanismo empleado para el acoplamiento se describe a continuación:

Figura 2-2: Método de obtención del agente reforzante



Se utilizó como solvente metanol al 96% para preparar una solución de silano al 23% de sólidos y como dispersante Indol Rm® de Nopco Colombia junto a un tensoactivo iónico lauriletersulfonato de sodio, necesario para garantizar una buena distribución del pigmento en la solución de silano. El solvente que se usa simplemente como medio de dispersión, se evapora en el rotaevaporador a una temperatura de 60°C durante 45 minutos para obtener una capa de dióxido de titanio recubierto; esta capa es pulverizada mediante mortero y uso de molino de bolas en donde se eliminan los segregados y aglomerados de partículas. Para los casos en que el compuesto inorgánico se pueda preparar in situ como por ejemplo la sílica precipitada se recomienda que parte de la neutralización se ejecute empleando ultrasonido se ejecuta como medio de dispersión, obteniendo así partículas de un tamaño adecuado y sin tendencia a aglomerarse, por lo que no se necesita de un proceso de molienda adicional. [L. M. Villa. 2010]

La formación de aglomeraciones del pigmento presenta un gran problema para el producto final ya que disminuye la capacidad máxima de dióxido de titanio que puede cargarse al sistema; el elevado tamaño de los aglomerados fomentaría la formación de grumos que precipitan al fondo del reactor por lo que un gran porcentaje de partículas sólidas no harán parte de la estructura, sólo permanecerán como impurezas que podrían retirarse por filtración, o en el mejor de los casos hacer parte de la resina como partículas dispersas, que para la aplicación final aportan sólidos y opacidad. A escala industrial podría usarse molinos de bolas de alta energía para separar estos aglomerados y en laboratorio puede plantearse el uso de ultrasonido que incluso podría obtener partículas altamente dispersas y en escala nanométrica, sin embargo el elevado costo que podría tener un equipo industrial frente al molino de bolas lo vuelve inviable como propuesta industrial y no será tomado en cuenta en esta tesis. La insolubilidad inherente del dióxido de titanio con compuestos orgánicos como los polímeros hace que se puedan presentar separación de fases por lo que el conocimiento y dominio de la fisicoquímica de superficies es esencial para minimizar la presencia de estos problemas, mediante el control del pH y el potencial zeta.

2.1.1 Área superficial

El uso de equipos de sortimetría es esencial para determinar el área superficial específica de cada pigmento que es un buen criterio de selección del pigmento final. El equipo empleado fue el sortometro AUTOSORB-1 (Quantachrome Instruments), que utiliza nitrógeno líquido a 77°K y un sistema de desgasificación a 300°C por 24 horas. Este equipo correlaciona una curva de absorción BET y cuantifica la superficie externa a presiones relativas para la muestra de resultados.

Como el pigmento posee un tratamiento orgánico del cual no se tiene conocimiento, es posible que este pudiera interferir con el proceso de recubrimiento con el silano por lo que el dióxido de titanio es calcinado y se evalúo los cambios en sus áreas superficiales y de poro obtenidas.

2.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el fin de conocer el contenido de humedad ligada y dispersante orgánico en el dióxido de titanio se empleó un analizador termogravimétrico STA 625 y un método de análisis que consta de una rampa de calentamiento de 5°C/min de 25°C a 1000°C

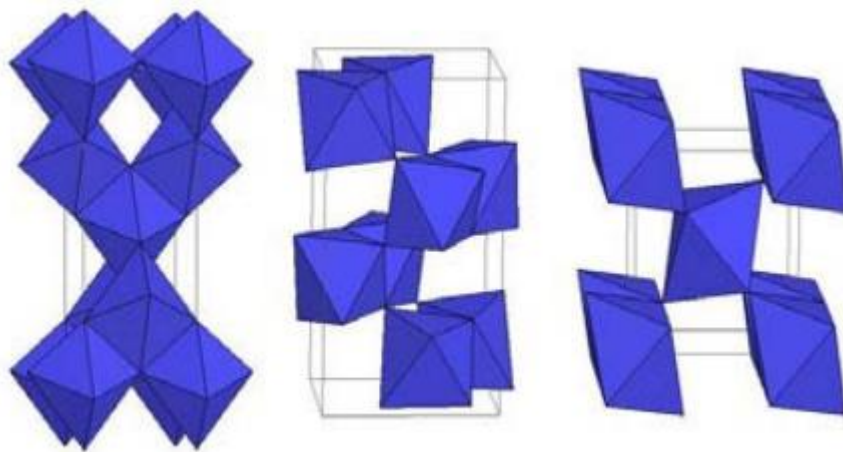
2.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Se empleó un equipo de difracción Pert PRO MPD que incide un haz de rayos X sobre la muestra interactuando con los electrones de los átomos de las partículas y midiendo la intensidad de la corriente y el ángulo de incidencia, se obtiene un difractograma que permite identificar los componentes mayores del polvo al compararlos con patrones de referencia de compuestos conocidos, generalmente resumidos en las cartas cristalográficas de Hanawak.

El método se basa en la ley de Bragg de interferencia de ondas, que permite encontrar la distancia interplanar en muestras cristalinas y por ende inferir su estructura o morfología interna. El equipo detecta y registra mediante picos el ángulo y la intensidad de la interferencia constructiva que se da por las interacciones de los rayos X que produce el equipo con la muestra a analizar.

Este equipo se empleó para caracterizar la estructura cristalina del dióxido de titanio seleccionado, cuyos esquema o estructuras cristalinas se ilustran en la figura 2-3. [G. Sauthier, 2012]

Figura 2-3: Esquema de las estructura de la fase cristalinas anatasa, rutilo y brookita



2.1.4 Potencial Zeta

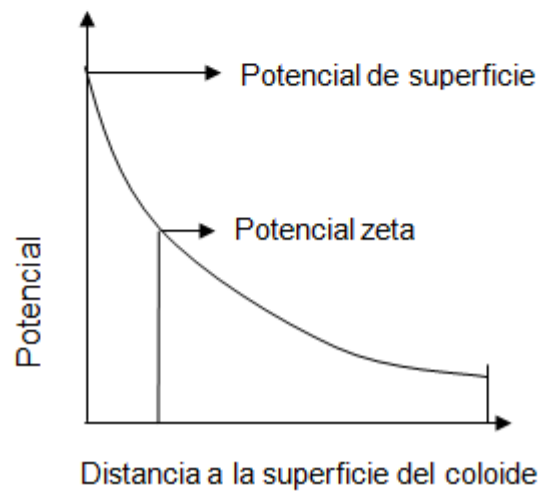
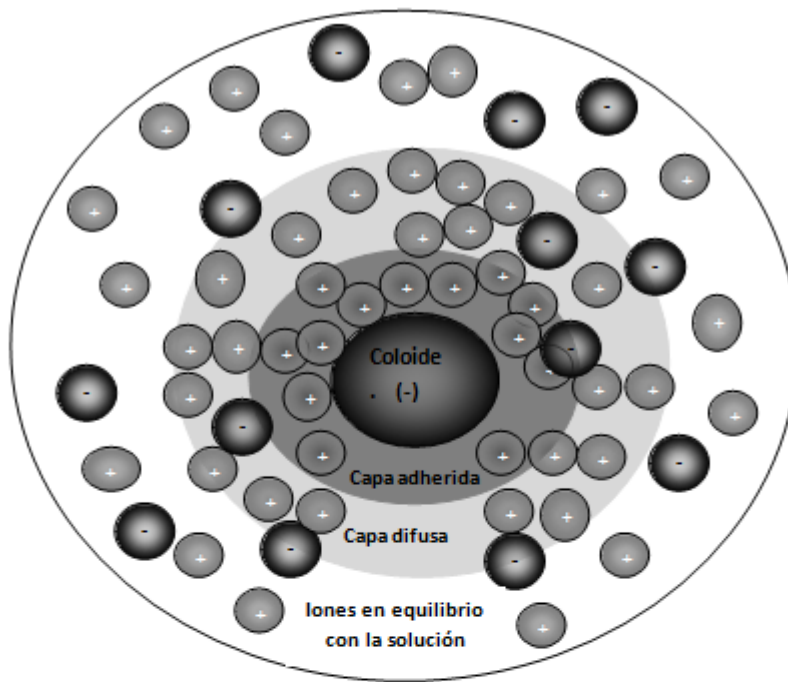
Los efectos electrostáticos de atracción o repulsión y los fenómenos de superficie marcan un papel importante no solo en la preparación y/o estabilidad de emulsiones y pinturas, sino también en la estructura resultante y la factibilidad con que se pueda vincular el pigmento a la estructura deseada, por lo que se ampliará la información en esta parte del documento.

Tanto las partículas de polímero formadas en una resina, como las cargas y pigmentos que se dispersan en una pintura representan sistemas coloidales, por lo que es necesario entender y tener variables de medición que permitan construir una idea del comportamiento e interacción de un coloide, un ion o una partícula con otras partículas o con el medio en el cual se encuentra.

Algunas propiedades medibles en un sistema coloidal son el potencia zeta y la electroforesis. La electroforesis hace referencia al movimiento de una partícula respecto a un líquido estacionario sometido a la influencia de un campo eléctrico. Por su parte el potencial zeta es una medida de la estabilidad de una partícula y representa la potencia electrostática requerida para desestabilizar la capa de iones circundantes a una partícula o de traer una partícula o carga unitaria desde el infinito hasta el plano de cizalla de la capa de adherida y la capa difusa en un modelo de doble capa. [T. Fujitani. 1996]

El modelo de doble capa se emplea para visualizar las fuerzas de repulsión y atracción entre un ion cargado y su atmosfera iónica, la figura 2-4 es una representación grafica de este modelo.

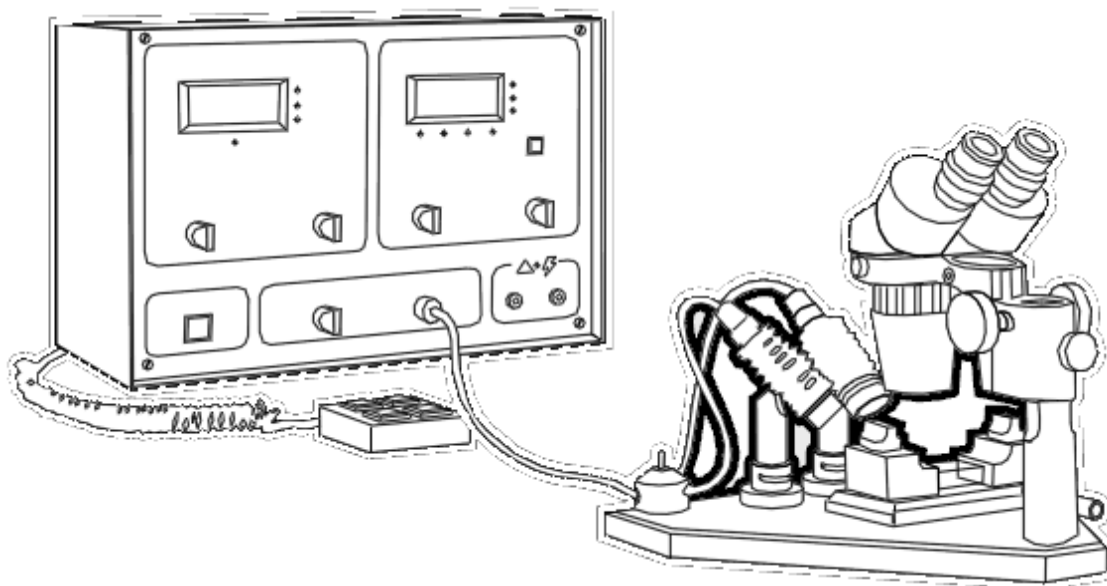
Figura 2-4: Modelo de la doble capa



El modelo de la doble capa supone un coloide negativo altamente cargado el cual atrae una gran cantidad de iones de carga positiva los cuales forman una capa que cubre el ion, esta capa es conocida como la capa de Stern o capa adherida; fuera de esta capa los iones positivos que aun son atraídos por el anión son

repelidos por la capa de Stern formando una atmosfera cargada de iones y contra iones en equilibrio dinámico, conocida como la capa difusa, esta atmosfera encuentra el equilibrio en el seno de la solución al alejarse de la superficie del anión, y por ende la densidad de carga cae con dicha distancia. El espesor de esta doble capa depende de la naturaleza y concentración de los iones en la solución. Como no se puede separar el coloide de los contraiones que lo rodean, no es posible determinar el potencial de superficie, por lo que el único potencial factible de medida es el potencial zeta, o sea el potencial en la interface o plano de cizalla entre la capa adherida y la capa difusa. [D, Myers, 1999]

Figura 2-5: Esquema del equipo de zetametria ZM3+



Fuente: Manual de operación Zetametro ZM3+, Zeta-Meter, INC. (2004)

El principio que usan los equipos de medición del potencial zeta usa la técnica de microelectroforesis. El equipo empleado es el representado en la figura 2-5. Zetametro ZM3+ de la compañía Zetameter, INC. El equipo emplea un microscopio en el que se observa el movimiento o migración de una muestra de partículas coloidales, a través del capilar de una celda electroforética de poli acrilato con un índice de refracción similar al del agua. En sus extremos esta celda se encuentra conectada a un par de electrodos que conectados a una

fuentes de poder controlada crean un campo eléctrico que genera un movimiento y dirección relacionados al potencial zeta; el equipo registra la movilidad de los coloides sobre una fuerza eléctrica inducida y esta relación se le conoce como electroforesis o movilidad electroforética, la cual se encuentra directamente relacionada con el potencial zeta como se deduce en la ecuación de Hückel.

$$\text{movilidad electroforética } (u) = \frac{\text{velocidad electroforética } (v)}{\text{campo eléctrico } (E)} = \frac{2\xi}{3\eta}$$

(Para partículas esféricas)

En el capilar de la celda la velocidad de migración es determinada con un cronometro que mide el tiempo que le toma a una partícula para moverse entre las marcas de una retícula calibrada en el microscopio.

Para el uso de esta técnica es necesario establecer un electrolito de fondo, que crea una atmosfera que permite hacer comparaciones con diversos coloides, este hecho suele omitirse por lo que se obtienen resultados que pueden diferir de la realidad.

El electrolito de fondo es una disolución de un ion inerte que se encuentra presente en concentraciones mayores que la de la sustancia a analizar. Su finalidad es soportar la migración iónica por efecto del campo eléctrico entre los electrodos, haciendo que los iones a estudiar únicamente se mueven por difusión eléctrica, sin intervención de la migración eléctrica.

Estos electrolitos deben ser elegidos de modo que no produzcan onda polarográfica, debido a la oxidación o reducción de sus propios iones dentro del campo de aplicación. Asimismo debe permitir la existencia en disolución de las sustancias a estudiar, bien en forma solvatada o de iones complejos pero nunca en forma de micela coloidal, que no permitan formar precipitados con los iones que se han de estudiar. El electrolito soporte o electrolito de fondo debe poseer una conductividad eléctrica elevada. [P. C. Hiemenz et al. 1997]

2.2 Preparación de la emulsión estructurada

2.2.1 Materiales seleccionados

Para la selección de los reactivos y/o materias primas se priorizó el uso de materias primas disponibles en el mercado colombiano para fabricantes de pinturas y resinas.

En el caso de los monómeros empleados para la síntesis de la emulsión, se seleccionaron reactivos que suelen usarse para la elaboración de ligantes para pinturas interiores, que suelen conocerse por su bajo precio y regular desempeño; este hecho es importante puesto que se busca obtener una emulsión constituida de monómeros de bajo costo, pero con un desempeño comparable con resinas de monómeros de alto precio. Para pinturas exteriores, suelen denominarse en el albur cotidiano del mercado el término superlavable, refiriéndose a pinturas con un adecuado desempeño en propiedades como resistencia al agua y al frote, así como también contener altos ciclos de lavado (>400 ciclos, prueba Gardner), para estas pinturas se suelen usar emulsiones con monómeros acrílicos como el metil metacrilato con concentraciones de sólidos entre el 55% al 60%, en algunas ocasiones se usan emulsiones con monómeros de estireno. Para pinturas con una menor eficiencia contra el lavado o para uso interior, se suelen usar emulsiones al agua de copolímeros de butil acrilato con vinil acetato en concentraciones del 50% al 55% en sólidos.

El acetato de vinilo es ampliamente usado en la industria de las pinturas como copolímero en la elaboración emulsiones para uso en vinilos interiores y exteriores base agua, así como en adhesivos y pegantes, su alto uso se debe a su bajo costo respecto a otros monómeros duros.

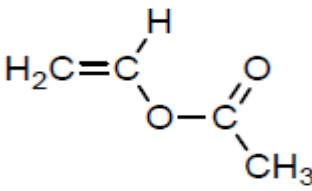
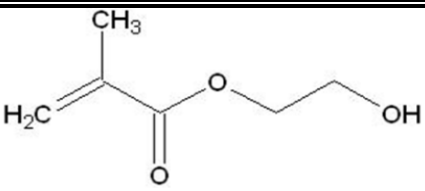
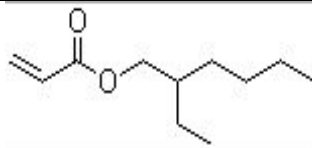
El acetato de vinilo es relativamente soluble en agua por lo que se dificulta la reacción con otros monómeros no solubles al presentar estas concentraciones relativas en el agua y en las gotas de monómero muy diferentes, por lo que es necesario la selección de un iniciador eficiente para evitar la presencia de monómero residual al finalizar la polimerización, para esto también es necesario la adición de un rematador, que es simplemente una sal que promueve la terminación de las cadenas del polímero consumiendo el monómero residual resultante. [P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, 1997]

Respecto de los monómeros, la emulsión propuesta estará constituida en su núcleo por un polímero del acetato de vinilo y en su coraza una relación del acetato de vinilo con un éster del ácido acrílico (2 etil hexil acrilato) siendo el acetato de vinilo el de mayor proporción, además empleando como monómero funcional el hidroxietil metacrilato (hema). El 2 etil hexil acrilato se emplea en la coraza junto al VAM para mejorar el desempeño mecánico de la película y contrarrestar la deficiencia de la resistencia a la alcalinidad que presenta el Vinil acetato.

El monómero funcional Hema se suele dosificar en una pequeña proporción cuando se emplea el vinil acetato para mejorar la estabilidad de la emulsión y protegerla contra las fuerzas de cizallamiento, cuando se dispersa al formar el vinilo, además aporta insaturaciones que reaccionan fácilmente con el grupo vinílico mejorando la resistencia al ataque químico y a los rayos ultravioleta. Otro monómero que suele usarse con este objetivo es el vinilester del ácido versático (Veova). [E. Schweigger, 2005]

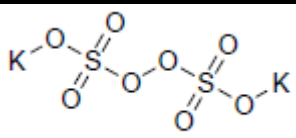
Para la copolimerización en la coraza al usar un monómero blando, aumenta la durabilidad y estabilidad del copolímero, pero altas concentraciones de este, pueden disminuir la dureza del copolímero resultante e incrementar el tack residual de la película resultante, obteniendo una pintura de con alta posibilidad de ensuciamiento en las primeras horas de aplicación.

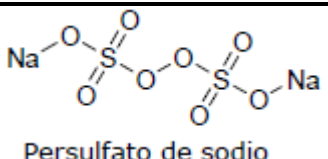
Tabla 2-4: Propiedades físicas de los monómeros empleados

Formula	Propiedad	Unidad	Valor
 Acetato de vinilo	Densidad	g/cm ³	0,934
	Peso molecular	g/mol	86,09
	Punto de ebullición a 1atm	°C	71
	Solubilidad en agua	g/L a 20°C	20
	Temp. de transición vítrea	°C	30
 Hidroxietil metacrilato	Densidad	g/cm ³	1,07
	Peso molecular	g/mol	130
	Punto de ebullición a 1atm	a 20°C	205
	Solubilidad en agua	g/L a 20°C	100
	Temp. de transición vítrea	°C	55
 2- etil hexil acrilato	Densidad	g/cm ³	0,88
	Peso molecular	g/mol	229
	Punto de ebullición a 1atm	a 20°C	3,3
	Solubilidad en agua	g/L a 20°C	1
	Temp. de transición vítrea	°C	-85

Respecto al iniciador se emplearon dos tipos de iniciador, en un principio se empleó el persulfato de potasio, el cual se reemplazó por el persulfato de sodio por tener una mayor solubilidad en agua.

Tabla 2-5: Propiedades físicas de los iniciadores empleados

Formula	Propiedad	Unidad	Valor
 Persulfato de potasio	Densidad	g/cm ³	2,48
	Peso molecular	g/mol	270,3
	pH	a 20°C	4,5
	Solubilidad en agua	g/L a 20°C	47
	Temp. de descomposición	°C	100

 <p>Persulfato de sodio</p>	Densidad	g/cm ³	1,10
	Peso molecular	g/mol	238,1
	pH	a 20°C	3,3
	Solubilidad en agua	g/L a 20°C	545
	Temp. de descomposición	°C	120

Como fase continua se uso agua destilada; bicarbonato de sodio fue usado como buffer; como iniciador y agente rematador de reacción se utilizaron persulfato de sodio y metabisulfito de sodio respectivamente. Adicionalmente se usaron dispersantes y agentes antiespumantes para mejorar la estabilidad del producto

Los agentes surfactantes que se usaron constituyen una solución al 9,28% en agua de tensoactivos iónicos como el vinil sulfonato de sodio, el lauril éter sulfonato de sodio, disponil AES 25M y Hostapal BV, junto con una concentración alta en la emulsión de tensoactivo no iónico de nonil fenol etoxilado de 10 moles (4,85 %p/p) que aporta estabilidad a la emulsión. Finalmente se realizaron pruebas para la selección del coloide protector entre varias referencias de HEC's, los cuales al ajustar el pH final de la emulsión a un valor alcalino, podrán alcanzar viscosidades con mejor atractivo comercial.

Tabla 2-6: Propiedades físicas de los surfactantes empleados

Propiedad	Vinil sulfonato de sodio	Hostapal BVQ 25	Disponil AES 25M	Lauril éter sulfonato de sodio	Nonil fenol
carácter	aniónico	aniónico	aniónico	aniónico	no iónico
Sólidos (%)	25,2	28,8	28,5	40,2	25,1
Color APHA	225	200	260	70	30
pH	9,6	7,6	6,6	5,5	6,6
Etoxilación	monómero	25 moles	25 moles	3 moles	10 moles

La formulación de una emulsión depende de múltiples factores, los cuales a escala industrial o de laboratorio son difícilmente controlables o suelen tener variaciones significativas entre lotes. Es por esto que a pesar que variables como el pH, el contenido de sólidos y la temperatura de formación de película son determinantes en la formulación; para emulsiones poliméricas en procesos por lotes siempre será necesario el uso del ensayo y error para obtener el producto que mejor se adapte a las condiciones requeridas. En el capítulo de resultados en la tabla 3-6 se muestran 17 ensayos que fueron necesarios antes de conseguir la correcta proporción de monómeros, iniciadores y surfactantes para obtener una emulsión estable y que se ajuste a la aplicación deseada.

2.2.2 Polimerización en emulsión (Núcleo – Coraza)

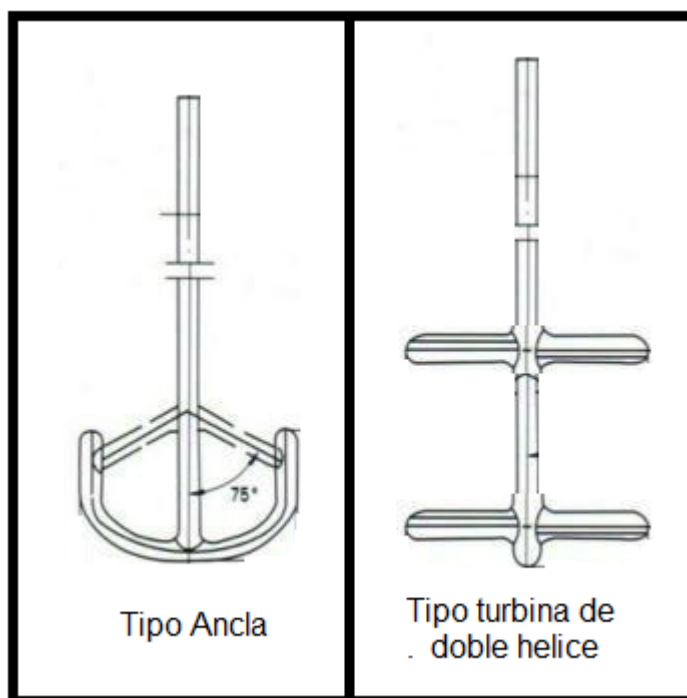
En la polimerización en emulsión se empleó un reactor de vidrio de 1L con baño térmico de agua como sistema de calentamiento. El reactor está equipado con un condensador de (bolas), un motor de agitación, bureta de adición de monómeros, bureta de adición del iniciador y termocupla para el control de temperatura.

Figura 2-6: Montaje para la polimerización en emulsión



Se recomienda además para garantizar la buena distribución de los surfactantes y ayudar a una buena dispersión entre los líquidos inmiscibles, el uso de un agitador adecuado que mezcle efectivamente todas las partes del reactor, especialmente hacia el final de la reacción donde la cantidad de micelas y radicales libres ha disminuido considerablemente; en la industria se suele usar los agitadores tipo ancla al lado izquierdo de la figura 2-7; el del lado derecho representa el empleado en este trabajo.

Figura 2-7: Tipos comunes de agitadores en polimerización en emulsión por lotes



La figura del lado derecho fue el empleado para garantizar la correcta homogenización en la etapa de formación de la coraza al poseer aspas en dos niveles dentro del reactor.

Las siguientes tablas muestran la composición final para obtener la emulsión de comparación o patrón, como resultados de varios ensayos de polimerización; con base a esta formulación se obtuvieron emulsiones estructuradas incluyendo el

pigmento, sólido inorgánico, dentro del núcleo de estas, para identificar el cambio en el desempeño de las propiedades.

Tabla 2-7: Formulación de la emulsión base o patrón

Índice	Descripción	% Peso
A	Solución buffer 0,44%	22,9%
B	Espesante	0,4%
C	Solución de tensoactivos iónicos	15,1%
D	Tensoactivo no iónico	4,9%
E	Vinil acetato monómero	12,8%
F	Solución de iniciador al 6%	3,0%
G	Vinil acetato monómero	28,5%
	2 Etil exil acrilato monómero	3,7%
	Hidroxietilmetacrilato monómero	0,3%
H	Solución de iniciador al 6%	7,6%
I	Solución de rematador al 2%	0,7%

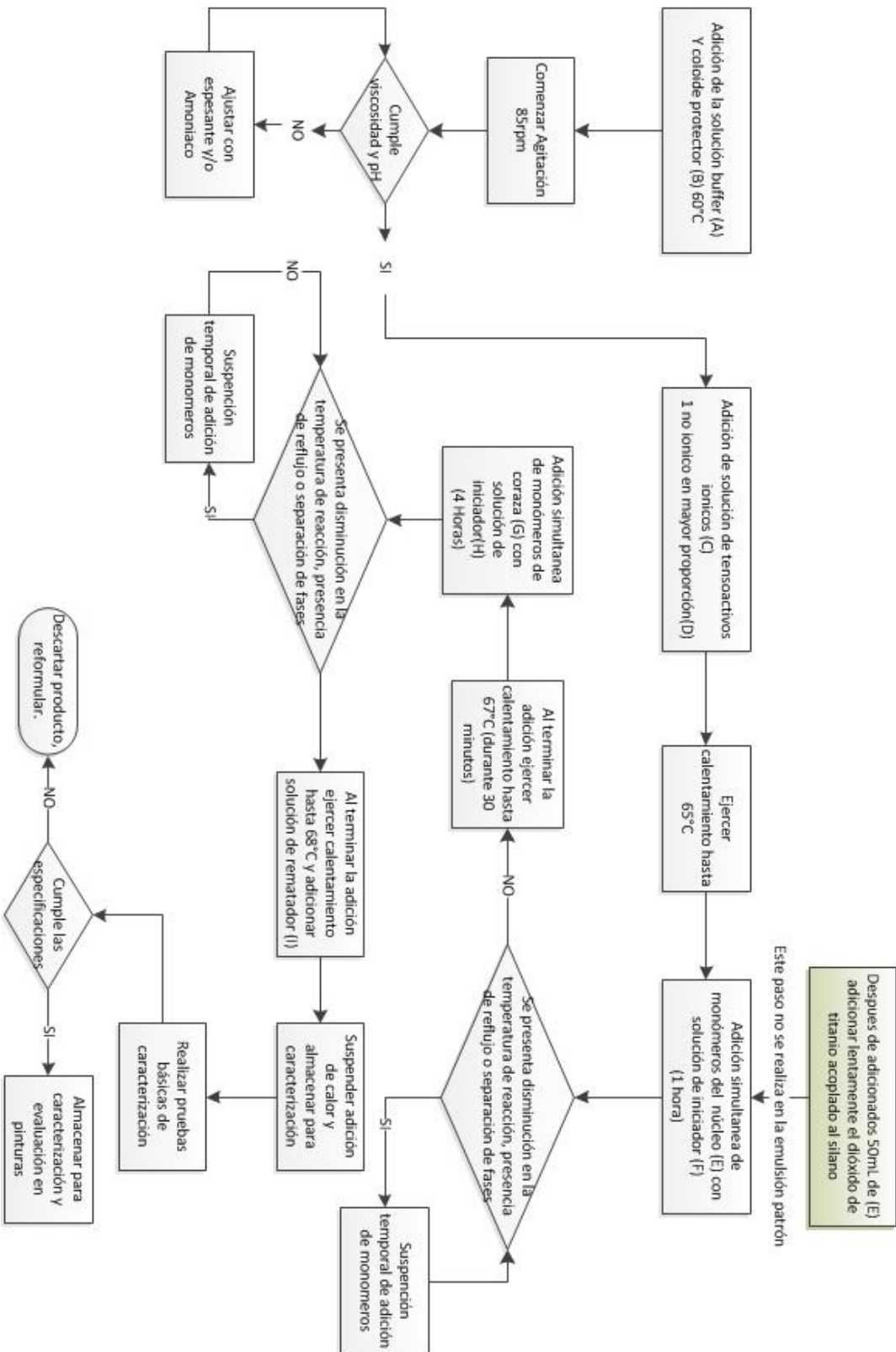
Tabla 2-8: Composición de la solución de tensoactivos

Tensoactivo	%peso
Vinil sulfonato de sodio	12%
Lauril eter sulfonato de sodio al 40%	6%
Disponil AES 25M	6%
Hostapal BVQ 25	6%
Agua destilada	70%

El siguiente diagrama muestra el proceso empleado para la obtención de la emulsión patrón o de comparación:

Figura 2-8: Procedimiento para la síntesis de polímero en emulsión

PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMERO EN EMULSIÓN (PROCESO CORE-SHELL)



Para la preparación de 700 gramos de emulsión previamente se preparó una carga inicial (A) que se adiciona a temperatura ambiente al interior del reactor, procediendo a calentar con el baño hasta llegar a una temperatura de 60°C, temperatura en la cual se puede adicionar con una velocidad de agitación de 85rpm, el coloide protector (B) sin que este provoque un prematuro espesamiento. Una vez homogénea la mezcla y estable la temperatura se procedió a la adición de la solución de tensoactivos (C) la cual es preparada y puesta a madurar en agua con anticipación, para garantizar el adecuado desdoblamiento y efectividad en el sistema surfactante. El tensoactivo no iónico (D) no es puesto a madurar ya que debido a su higroscopia forma complejos con el agua que son difíciles de dispersar a las revoluciones de trabajo. Se procede a aumentar la temperatura del reactor hasta la temperatura de reacción del monómero constituyente del núcleo (E); este es adicionado simultáneamente con la solución de iniciador (F) (se suele adicionar una pequeña proporción del 5% de la solución de iniciador, para formar las semillas de partículas). Las mezclas de monómeros son adicionadas a una velocidad de 50ml/h y el iniciador a 10ml/h por lo que la primera etapa de polimerización tarda cerca de 2 horas de reacción, después de terminado el proceso de adición se procede a aumentar la temperatura hasta los 67°C por media hora, esto para garantizar de que todo el núcleo haya reaccionado y no forme copolímeros con la mezcla de monómeros de la coraza. En la segunda etapa se repitió el proceso de adición simultánea de monómeros (G) e iniciador (H) por 4 horas, teniendo como variables de control la temperatura en el interior del reactor y la presencia de reflujo, estas son controladas con la velocidad de adición de monómeros, en donde se busca evitar su polimerización externa a las partículas en formación. Una vez terminada la adición de monómeros se aumentó la temperatura en un grado hasta los 68°C y se adicionó el terminador o rematador (I) que asegura la reacción completa de todos los monómeros presentes en el sistema y evita la presencia de monómero residual en el producto final. En la segunda etapa (formación de la coraza) no se adicionaron más tensoactivos para evitar la posibilidad de formación de copolímeros que no hagan parte de la estructura deseada.

En el caso de la emulsión final se mantiene su formulación y procedimiento teniendo en cuenta los siguientes cambios, que se realizan para mejorar la dispersión e inclusión de las partículas a la estructura final:

-Se aumentó en un 0,5% la concentración del dispersante.

-El dióxido de titanio acoplado es adicionado al núcleo después de pasar su punto isoeléctrico pH=4,9; aproximadamente después de adicionar 50% de monómero VAM.

-Para mejorar la dispersión del agente de refuerzo o pigmento acoplado se aumentó la velocidad de agitación a un rango de 90rpm – 100rpm

2.3 Caracterización de emulsiones

2.3.1 Tamaño medio de las partículas y potencial zeta.

Para determinar el tamaño medio de las emulsiones, la polidispersidad y el potencial zeta se empleó el equipo Z Sizer de Malvern. El tamaño es determinado a partir de la espectroscopia de correlación fotónica al someter las partículas de una muestra diluida de la emulsión a través de un rayo de luz, las fluctuaciones son registradas determinando las distribuciones de tamaño y ponderando la polidispersidad. En el caso del potencial zeta, la muestra se somete a un campo eléctrico usando el mismo principio del Zetametro previamente descrito, pero en esta ocasión el mismo equipo cuenta y pondera la movilidad de estas partículas.

2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para determinar y corroborar las dos temperaturas de transición vítrea de las emulsiones núcleo – coraza se empleó un calorímetro diferencial de barrido TA

Instruments DSC 2910. Se usó una modificación del método ASTM D3418-12 para determinar la transición vítrea en donde se utilizó de 10mg a 20mg de una muestra de una película seca de emulsión, se realizó un primer barrido a 20°C/min para borrar memoria térmica con capsula abierta hasta una temperatura de 100°C, manteniendo una isoterma por 10 minutos para eliminar cualquier presencia de humedad ligada remanente del proceso de secado, luego se realiza un segundo barrido desde -40°C a 60°C con una rampa de 20°C/min. Como gas de purga y flujo se usó nitrógeno a 50ml/min y como refrigerante nitrógeno líquido. Las temperaturas de transición vítrea son detectadas por el software del equipo Universal Analysis TA Instruments, Inc.

Las aproximaciones a las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros vienen dadas por la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{w_n}{T_{gn}}$$

Donde T_{gn} es la temperatura de transición vítrea del homopolímero n y w_n es la fracción en peso del comonomero n

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para determinar la morfología de los compuestos resultantes se empleó la microscopia electrónica de barrido (MEB), el equipo usado es el microscopio JEOL modelo JSM 6490-LV que por medio de un filamento o un cañón de emisión de campo genera un haz de electrones que irradia la muestra analizada y la explora punto por punto y a través de sensores que captan los electrones incidentes, y los traduce en forma de imágenes en tercera dimensión de la superficie de la muestra. Para las muestras sólidas es necesario de hacer un recubrimiento en oro u otro metal de alta conductividad y para las emulsiones el uso de una platina de enfriamiento.

2.3.4 Pruebas Norma técnica colombiana NTC 1774

Para la caracterización y variables de control para aceptación del producto se seleccionaron las pruebas más empleadas en el gremio colombiano, enmarcadas en la Norma Técnica Colombiana 1774 – Materias primas para pinturas. Emulsiones homopolímeras y copolímeras, en su primera actualización del consejo directivo del 27 de julio de 1994.

Según la norma las emulsiones se clasifican en los siguientes tipos:

Tabla 2-9: Tipos de emulsiones según norma NTC 1774

Tipo I	Homopolímeras y copolímeras vinílicas	Aquellas emulsiones cuyo único monómero o uno de ellos es vinil acetato
Tipo II	Homopolímeras y copolímeras acrílicas	Emulsiones con uno o más monómeros acrílicos o metacrílicos
Tipo III	Copolímeras estirenadas	Emulsiones con alguno de sus monómeros es estireno

La resina diseñada pertenece a las emulsiones tipo I, y según esta norma las características o requisitos principales que debe exhibir están descritos en la siguiente tabla:

Tabla 2-10: Requisitos para emulsiones tipo I

Requisitos	Tipo I
Monómeros Libre %, máximo	0.5
Estabilidad al almacenamiento acelerado	No se deberá presentar separación de componentes, ni formación de geles
Viscosidad	En centipoise, acuerdo entre las partes
Presencia de grumos	Negativo
Resistencia al agua	No deberá presentar ablandamiento, desprendimiento o manchas
Resistencia a la abrasión, ciclos mínimo	Acuerdo entre las partes
Sólidos totales %	Acuerdo entre las partes
Densidad, en g/cm ³	Acuerdo entre las partes
pH	Acuerdo entre las partes

A partir de acuerdos entre las partes, se acostumbra para la formulación de pinturas que la viscosidad esté sobre los 1000 cP, el pH entre 4-5 y el porcentaje de sólidos entre el 49% - 56% siendo el porcentaje de sólidos uno de los factores importantes para el costo de venta de las resinas, comercialmente se presentan en porcentajes de 50%, 55% y 60%. Estas pruebas son las que se tomaron en cuenta para la aceptación de un lote o ensayo producido.

-Estabilidad al almacenamiento acelerado:

Se efectuó de acuerdo con lo indicado en la NTC 845 en donde se depositó una muestra de máximo un octavo de galón americano en un horno a una temperatura de 60°C +- 2°C por un tiempo de 240 horas. Después de retirada la muestra se dejó enfriar por una hora y se realizó una aplicación en una lámina de vidrio de aproximadamente 15cm x 20cm y se procede a observar, presencia de

grumos y amarillamiento. En el frasco no se deberá presentar separación de fases, ni formación de geles.

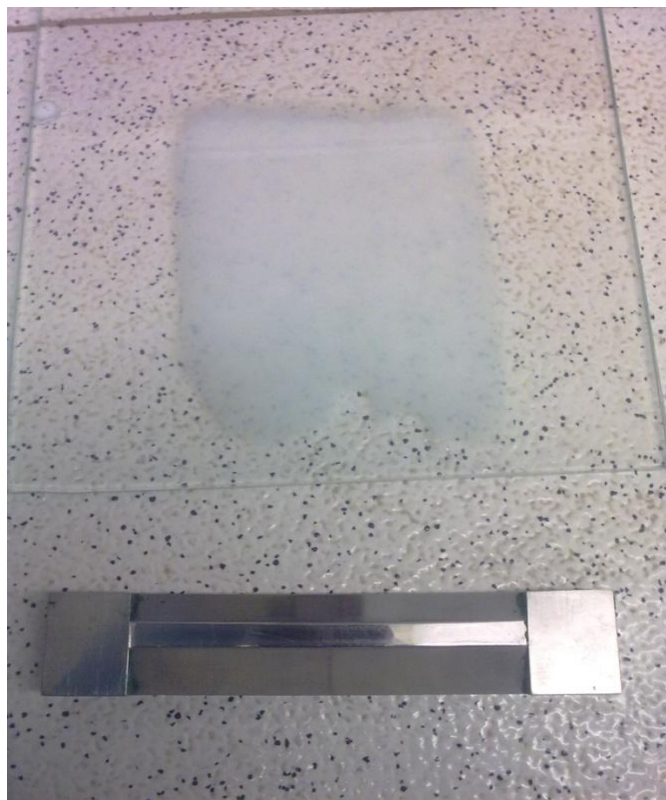
- Viscosidad:

Según lo dispuesto en la norma técnica colombiana NTC 5861, se empleó un viscosímetro tipo A, rotatorio Brookfield LVDV II+, que emplea diversas agujas que generan combinados con una velocidad de rotación diferentes esfuerzos cortantes para poder registrar una amplia escala de valores de viscosidad aparente en unidades centipoise (cP), el criterio de selección de la aguja y su revolución es el porcentaje de torque, que para la norma debe estar entre el 45% al 95%. Se tomó como valor confiable las combinaciones que generan un porcentaje de corte en un rango del 45% al 55%

-Determinación de la presencia de grumos y flexibilidad

Esta es una prueba cualitativa muy usada en el gremio para determinar a simple vista condiciones de tamaño, presentación, estabilidad y desempeño de una película tanto húmeda y seca de emulsión. Aunque la norma solo exige la evaluación de la presencia de grumos, con una aplicación se puede evaluar someramente el tamaño de partícula de la emulsión, el tiempo de secado, el color en húmedo, nivelación y adherencia.

Figura 2-9: Aplicación de emulsiones



Las aplicaciones de las emulsiones se realizan en un vidrio limpio y liso de 15cm x 20cm y se usa un aplicador de acero inoxidable que genere películas mayores a los 0,076mm para evidenciar la presencia de grumos, color, y presencia de problemas de nivel que se aprecian con fenómenos conocidos como ojos de pez que son circunferencias que pueden aparecer en la película; se evalúa el tiempo de secado al tacto, que es el tiempo necesario para que la película no presente tack residual o pegajosidad y se evalúa cualitativamente su poder adhesivo a la lámina de vidrio, estos son habilidad del experimentador y al ser cualitativa y depender del tacto no existe un estándar comparativo, medible y/o fiable. Hay que tener en cuenta que esta no es la única prueba para determinar adhesión o adherencia ya que existen pruebas cuantitativas que miden estas propiedades como el método del pill.

-pH:

En la medición del pH se empleó un potenciómetro convencional. Según lo determinado en norma técnica colombiana NTC 624, considerando que si la viscosidad de la muestra es inferior a los 4000 cP esta no necesita diluir, en caso contrario será necesario hacer una dilución con agua destilada para evitar taponamientos o deterioro en el electrodo del equipo.

- Densidad:

La densidad se reporta en gramos sobre centímetro cubico (g/cm³) empleando el método establecido por la norma NTC 561, empleando un picnómetro en acero inoxidable especialmente usado para pinturas y emulsiones

- Determinación del contenido de sólidos totales:

Para la determinación del porcentaje de sólidos se toma un papel de aluminio de 30 cm x 12 cm y se pesa (p1), se dobla de tal forma que se puedan depositar sobre este, 0.5 gramos de muestra aproximadamente y se pesa (p2). Doblando el papel se esparce la muestra uniformemente sobre la superficie horizontal sin producir derrames. Desdoblado el papel se introduce en un horno de convección con circulación de aire a una temperatura de 100°C durante 30 minutos. Después se retira del horno, se dobla y se pesa nuevamente (p3), con los pesos registrados se calcula el porcentaje de sólidos con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{p3 - p1}{p2 - p1} * 100 = \frac{\text{peso muestra seca}}{\text{peso muestra inicial}} * 100$$

- **Dureza de películas de recubrimiento:**

Se califica la resistencia al ranurado y al rayado de las resinas con base a la Norma Técnica Colombiana NTC5252 – Determinación de la dureza de películas de recubrimiento orgánicas mediante el ensayo del lápiz. Para este ensayo se utiliza un juego de lápices profesionales con diferentes escalas de dureza. Del más duro al más blando se tienen los calibres 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B Y 6B

El método consiste en recubrir un panel de vidrio con la muestra de emulsión; se sostiene el lápiz seleccionado firmemente sobre la película formando un ángulo aproximado de 45° y se presiona alejando del operador haciendo un trazo de 6,5mm. Se comienza por el lápiz más duro (6H) y se descende hasta observar cual lápiz no raya la película o no produce una ranura o desprendimiento de la emulsión.

2.4 Evaluación del desempeño en vinilos base agua.

El papel principal de una resina polimérica en una pintura es el de adherir los pigmentos y demás componentes no volátiles al sustrato, y mantenerlos unidos siendo el vehículo fijo para todos los componentes de una pintura. Dependiendo del tipo de monómeros y su concentración aportan propiedades mecánicas de desempeño como resistencia al rayado, lavabilidad, resistencia al desgaste, agua, álcalis, e intemperie. Además las resinas tienen principal influencia en otras propiedades de un vinilo como el tiempo de secado, la apariencia, resistencia

química, entre otros. Cuando se quiere evaluar el desempeño de una resina en una pintura al agua convencional, se deben buscar aquellas que evalúen principalmente las relacionadas al desempeño mecánico propia de la aplicación específica, para este caso pinturas al agua tipo emulsión para exteriores o vinilos arquitectónicos tipo 1.

2.4.1 Formulación del vinilo de prueba

Existen múltiples componentes para la elaboración de una pintura, cada uno de ellos busca suplir o mejorar una característica propia de los vinilos; para un vinilo cuya aplicación son los exteriores, que es sometido a las inclemencias o desgastes propios del clima, se suelen formular relaciones de Concentración de Volumen de Pigmento (PVC) bajas, lo que quiere decir que el contenido de resina en estas es importante (>15% en peso), ya que es esencialmente la resina la que aporta las características de resistencia a este tipo de pinturas, sin embargo no es el único insumo que aporta esta característica, siendo el mismo pigmento y otros aditivos como los extendedores los que pueden mejorar el desempeño mecánico de estas pinturas. Es por esto que se elaboró una pasta para vinilo tipo 1, con los compuestos y aditivos suficientes para tener esta clasificación, la fórmula empleada no posee ningún aditivo que pueda mejorar significativamente el desempeño de una pintura, ni contiene los aditivos que aportan características de reciente aparición en el mercado, como antibacteriales, antiadherentes, bajo salpique, disolventes adicionales u otros presentes en el mercado. La formulación se presenta a continuación en la tabla 2-11.

Tabla 2-11: Formulación de pasta para vinilos tipo 1

Pasta para vinilo tipo 1			
Compuesto	Nombre	% en peso	
Pigmento	Dióxido de titanio	20,3	R 902+ Dupont
Carga	Carbonato	25,4	mallá 400 - Mlcrominerales
Carga	Talco	15,2	mallá 500 - Colminerales
Dispersante	Agente de superficie activo	0,5	Indol Rm Nopco Colombiana
Antiespumante	Agente de superficie activo	0,5	Indol NDW Nopco Colombiana
Plaguicida	Bismetanol	0,5	Nipacide Clariant
Coalescente	Alcohol	0,3	Texanol Eastman
Espesante	HEC	0,3	Cellosize qp 5000 – Dow Chemicals
Modificador pH	Básico	0,2	Amoniaco
Solvente	Agua blanda	35,5	Agua potable

Se elaboraron 5 kilogramos de esta pasta que fue base para la elaboración de los vinilos, de las cuales se preparó 1 kilogramo de vinilo tipo 1 al mezclar en dispersor tipo cowles la resina a evaluar en una concentración en peso del 23%. Se dispuso la misma base para todos los vinilos a evaluar para identificar solo las propiedades que aporta la emulsión. Para la pasta base se empleó un dispersor industrial mientras que para adicionar la emulsión se usó un equipo a escala laboratorio como el de la figura 2-10.

Figura 2-10: Dispensor de laboratorio tipo cowles



Las emulsiones seleccionadas para su evaluación contienen las siguientes características de identificación:

Tabla 2-12: Resinas admitidas para evaluación final

Nombre	Descripción	Observación
Resina CSNA	Resina al 50,8% de sólidos núcleo-coraza sin agente reforzante	Resina patrón
Resina CSA 1	Resina al 52% de sólidos núcleo-coraza acoplado con dióxido de titanio	Mayor temperatura de transición vítrea
Resina CSA 2	Resina al 49,8% de sólidos acoplado con dióxido de titanio	Menor temperatura de transición vítrea
Resina 610	Resina al 50,2% de sólidos copolímeros de monómeros similares	Producido por Preflex S.A

2.4.2 Pruebas Norma Técnica Colombiana NTC 1335

En Colombia la entidad encargada de establecer las normas para caracterizar los vinilos arquitectónicos es el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Caracterización (ICONTEC), ente que se encarga de certificar en cumplimiento de normas de calidad a empresas, productos y actividades profesionales, siendo este representante colombiano ante la organización internacionalización para la estandarización (ISO) según decreto 2269 de 1993. El ICONTEC es una entidad de carácter privado, sin ánimo de lucro, cuya misión es fundamental para brindar soporte y desarrollo al productor y protección al consumidor. Para cada norma colaboran las empresas afiliadas de cada sector para garantizar uniformidad y difusión de la información.

Una vez producidos los vinilos a evaluar, estos son puestos a prueba por estos métodos estandarizados de evaluación de vinilos.

Este organismo de certificación posee para la caracterización de pinturas al agua tipo emulsión la norma técnica colombiana NTC 1335; la cual contiene la mayoría de pruebas de caracterización y evaluación del desempeño mecánico de los vinilos empleados.

Tabla 2-13: Métodos de ensayo seleccionados de la NTC 1335

Métodos de ensayo	Equipo y unidades	Norma guía
Viscosidad	Viscosímetro Stormer (Krebs)	NTC559
Lavabilidad	Leneta de polipropileno (%)	NTC799
Resistencia al álcali	Panel de vidrio perlado	NTC1114
Resistencia al agua	Panel de vidrio perlado	NTC1114
Estabilidad al almacenamiento	Horno de convección	NTC 1335
Determinación del poder de cubrimiento	Leneta de cubrimiento Gardner (%)	NTC4974
Resistencia a la abrasión húmeda	Medio abrasivo y contador Gardner (Ciclos de abrasión)	NTC966

- Viscosidad:

Para la determinación de la consistencia de las pinturas se empleó un viscosímetro Stormer mecánico, que expresa la viscosidad aparente en unidades Krieb (KU), relacionando el tiempo en segundos (sin sobrepasar los 30 segundos) que emplea un rotor o vástago tipo paleta para generar 100 revoluciones por el contrapeso de un sistema de poleas y pesas. Los valores se obtienen de una tabla que viene incluida en el equipo o en la norma que regula esta prueba, NTC 559 – Determinación de la viscosidad en unidades Krebs (KU) para medición de consistencia de las pinturas, mediante el viscosímetro Stormer.

Figura 2-11: Viscosímetro Stormer con rotor tipo paleta



(Tomado de la norma NTC 559)

-Lavabilidad:

El método para determinar la lavabilidad de una pintura emplea lo descrito en la norma técnica colombiana NTC 799, en donde se hace una aplicación de pintura sobre una lámina o papel de polipropileno de 20cm x 60cm y se deja secar por 7 días. Pasado este tiempo se procede a trazar líneas paralelas a lo largo del papel

con medios enmugrantes o ensuciantes; se seleccionaron el lápiz de mina negra número 2, bolígrafo rojo, marcador negro no permanente, labial rojo e isodine. Para esta prueba se puede usar el equipo empleado para a resistencia a la abrasión Gardner AG-8100 BYK o puede usarse una esponja no abrasiva humedecida con agua destilada, el cual tiene un peso de 1 kilogramo para efectuar ciclos de frote manualmente. Para realizar las líneas se dispone de una tabla con orificio y un peso de 200 gramos y ranuras de sujetamiento, que buscan que se ejerza la misma presión sin importar el medio enmugrante o la fuerza del experimentador. Una vez aplicada se espera a su curado por 7 días y se emplea un detergente líquido o en polvo (2 gramos) sobre la esponja saturada con agua, sobre las líneas trazadas se aplican 5 mililitros de agua y se procede a realizar 100 ciclos de fregado, y se observa que manchas se pudo limpiar, se registra el porcentaje de agentes enmugrantes borrados. Siendo 100% la limpieza total de todos los agentes enmugrantes.

-Estabilidad al almacenamiento acelerado

Para esta medición se sigue un proceso similar al que se efectúa para resinas para pinturas con las modificaciones en que para pinturas sólo se introduce al horno a 60°C por 7 días, al retirar y dejar enfriar por 2 horas se evalúan cualitativamente características como presencia de grumos, espumas, natas, gelación o sinéresis del producto, cambio de color o amarillamiento y cambio de la viscosidad del producto.

-Resistencia al agua y al álcali

Para determinar el desempeño de una pintura frente a agentes externos como la humedad y pH alcalinos, el ICONTEC establece la Norma Técnica Colombiana NTC 1114 – Método de ensayo para el efecto de las sustancias químicas domésticas en acabados orgánicos incoloros o pigmentados. En esta prueba se

evalúa cualitativamente los defectos o alteraciones inaceptables en el resultado final de una pintura aplicada como es la decoloración, cambio en el brillo, ampollamiento, cambio del color, hinchamiento entre otros. Esta norma evalúa la resistencia diferentes sustancias con los que puede estar expuesta una pintura en el hogar, sin embargo el agua y una solución alcalina son de vital importancia para los vinilos arquitectónicos, debido a que se requiere saber la reacción de la pintura frente a las lluvias y adicional a eso, cuando la pintura se aplica sobre techos de fibrocemento o paredes de cemento recién fraguado las superficies poseen un pH alcalino que podría hinchar o ampollar la pintura.

El método que recomienda la norma para estas sustancias es la inmersión, que simplemente se basa en sumergir la mitad de un panel recubierto de una película de pintura en agua o en una solución alcalina. La película de la pintura se hace con un aplicador de 7 mils sobre un panel de fibrocemento o un vidrio perlado. Después de pasados 72 horas se procede a retirar el panel sumergido y lavarlo con agua destilada para observar la posible presencia de los defectos mencionados anteriormente y reportarlos.

-Poder de cubrimiento

Respecto al porcentaje de cubrimiento de una pintura se establece la Norma Técnica Colombiana NTC 4974 – Poder de Cubrimiento. Determinación de la relación de contraste (opacidad).

Para esta prueba se emplea un espectrofotómetro y se realizan medidas de reflectancia sobre una aplicación de una película de pintura sobre una leneta de cubrimiento de color negro. Para el desarrollo de esta prueba, por la no disponibilidad del equipo se suele realizar de forma cualitativa, observando e identificando geométricamente el porcentaje de área no cubierta por la pintura, que se evidencia por aquella porción de área donde se pueda observar el fondo negro de la leneta. Esta prueba solo tiene validez al realizar la aplicación comparativa usando dos muestras de diferentes pinturas en cada extremo del aplicador de 7mils, por lo que los únicos resultados que se pueden inferir son

cualitativos y el único reporte esperado es mencionar cual de las dos muestras posee un mejor cubrimiento aparente, caso contrario si se cuenta con el espectrómetro especializado para esta prueba.

-Resistencia a la abrasión

Las pruebas a la resistencia al frote, ciclos de lavado, o abrasión, se resumen en la Norma Técnica Colombiana NTC 966 – Método para la determinación de la resistencia a la abrasión húmeda.

Para la prueba de resistencia a la abrasión de una pintura o resina se emplea el equipo de medición de abrasión o ciclos de lavado Gardner AG-8100 BYK que mide el desempeño del recubrimiento al someterlo al frote o fregado hecho por un cepillo húmedo de cerdas de nylon estándar; además se usa una leneta o panel de abrasión estándar de color negro similar al empleado en la prueba de lavabilidad, un medio abrasivo y un detergente.

Figura 2-12: Test de abrasión de Gardner



Usando un aplicador de 7 mils se recubre la leneta con la pintura a analizar. Aunque la norma no lo contempla, se suele usar dos muestras de pinturas distintas en la misma aplicación para observar y comparar el desempeño de las dos pinturas garantizando que las mismas condiciones de desgaste ejercidas por

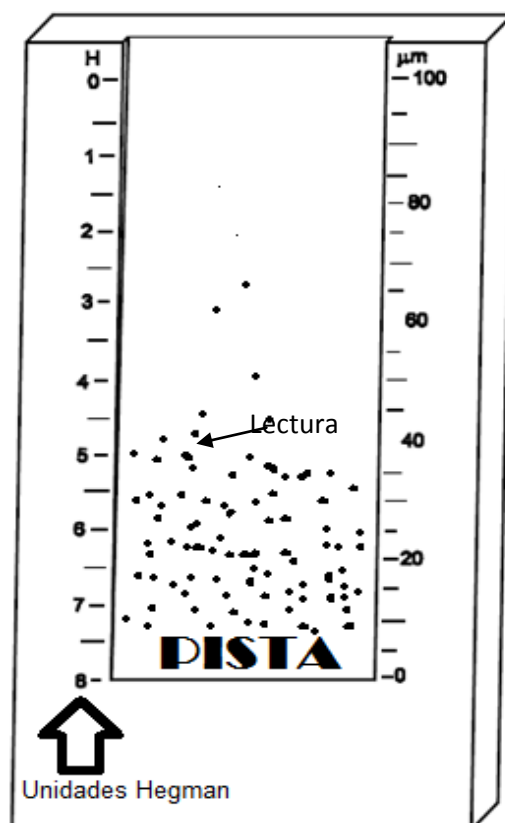
el cepillo. Una vez hecha la aplicación se procede a dejar secar y esperar el curado por 7 días, procurando mantener la aplicación en un lugar libre de polvo y a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 50%.

Al cepillo se aplica una solución del 1% del detergente y 10 gramos del agente abrasivo de composición estándar. En el montaje el cepillo se ubica perpendicularmente a la dirección de aplicación de la pintura; este equipo hace que el cepillo realice un frito o ciclo y los contabiliza. Cada 400 ciclos se procede a adicionar 10 gramos de medio abrasivo adicional hasta que se observe un desgaste total que se evidencia al ver el fondo negro de la leneta.

- Finura de dispersión

Para determinar la calidad de molienda y facilidad de dispersión de la resina e inclusión de las partículas dentro del sistema pigmentario se emplea la norma NTC 557. Determinación de la finura de la dispersión en los sistemas pigmento – vehículo mediante calibradores tipo Hegman. El calibrador empleado es el Elcometer 2020 de una pista similar al de la grafica 2. La pintura se esparce mediante una pala de raspado sobre la pista en forma descendente hasta que se observan sobresalir partículas o aglomerados, el valor tomado corresponde al punto en la escala en que las partículas forman un patrón definido. El calibrador empleado se ilustra en la figura 2-13.

Figura 2-13: Calibrador de Finura de dispersión Hegman de una pista



3. Resultados y análisis

En este capítulo se muestra los resultados conforme a lo descrito en el capítulo anterior con su correspondiente análisis cuando sea necesario.

Se obtuvieron varias resinas vinil acrílicas por el método de polimerización núcleo – coraza, con contenidos diferentes de dióxido de titanio acoplado, de las cuales se seleccionaron tres emulsiones que cumplieran con las condiciones técnicas para ser aplicadas en la formulación de un vinilo arquitectónico base agua, incluyendo una resina patrón que solo está conformada con un núcleo duro de vinil acetato y una coraza de un copolímero de vinil acetato y otros monómeros blandos acrílicos. Adicional a la resina patrón diseñada se empleó para comparación una resina comercial de un copolímero vinil acrílico con monómeros y un porcentaje de sólidos similar a las sintetizadas de nombre Resiflex 610 producida por la compañía colombiana Preflex S. A. que se dedica a la fabricación de resinas para adhesivos, pinturas y cueros. (Ver tabla 2-12)

3.1 Resina patrón

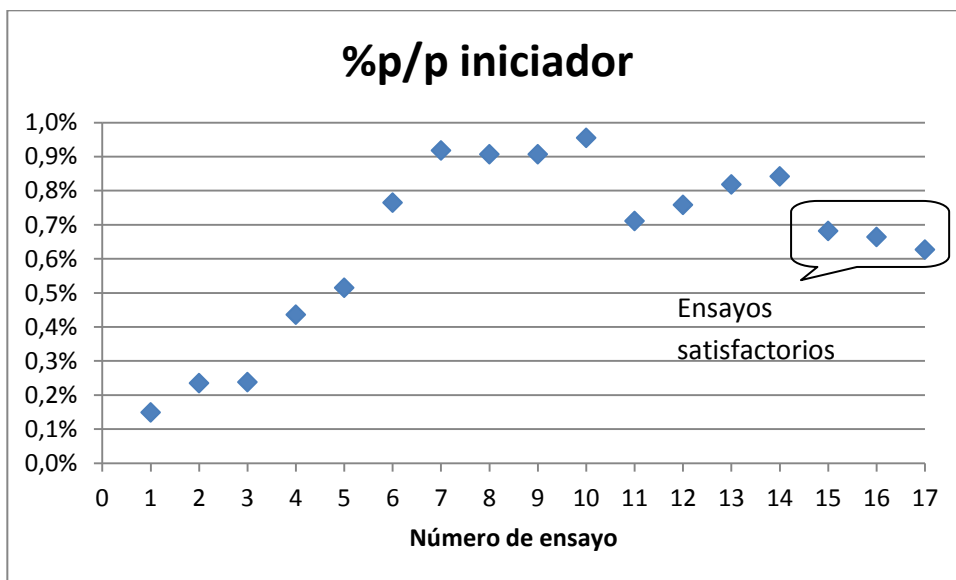
El desarrollo de la resina patrón es necesaria para el desarrollo del producto ya que da la base de las condiciones y concentraciones de cada uno de los compuestos para lograr la estructura núcleo – coraza deseada, además para

establecer si la inclusión de dióxido de titanio dentro de la estructura puede mejorar las propiedades de desempeño confrontándola con una emulsión con similares características que difícilmente se encontrará en el mercado.

Para la determinación de la correcta formulación de la emulsión patrón fueron necesarios 17 ensayos de polimerización en un reactor de vidrio de 1 Litro, en un rango de temperaturas entre los 64°C y 68°C y una velocidad de agitación de 80rpm, los ensayos tienen una duración promedio de 8 horas, en los cuales se presentan diferentes defectos o dificultades que se mencionan adelante en la tabla 3-6. Las pruebas que se tuvieron como base para la aceptación y rechazo de las emulsiones, son el porcentaje de sólidos, pH, viscosidad, película y estabilidad térmica según la norma NTC1774.

En copolimerización tradicional se emplean persulfatos de sodio o potasio en concentraciones que no superan el 0,3% del peso total de la mezcla reactiva y un intervalo de temperaturas entre los 50°C y 90°C, ajustando el pH ácido propio del sistema reactivo con ayuda de una solución amortiguadora.

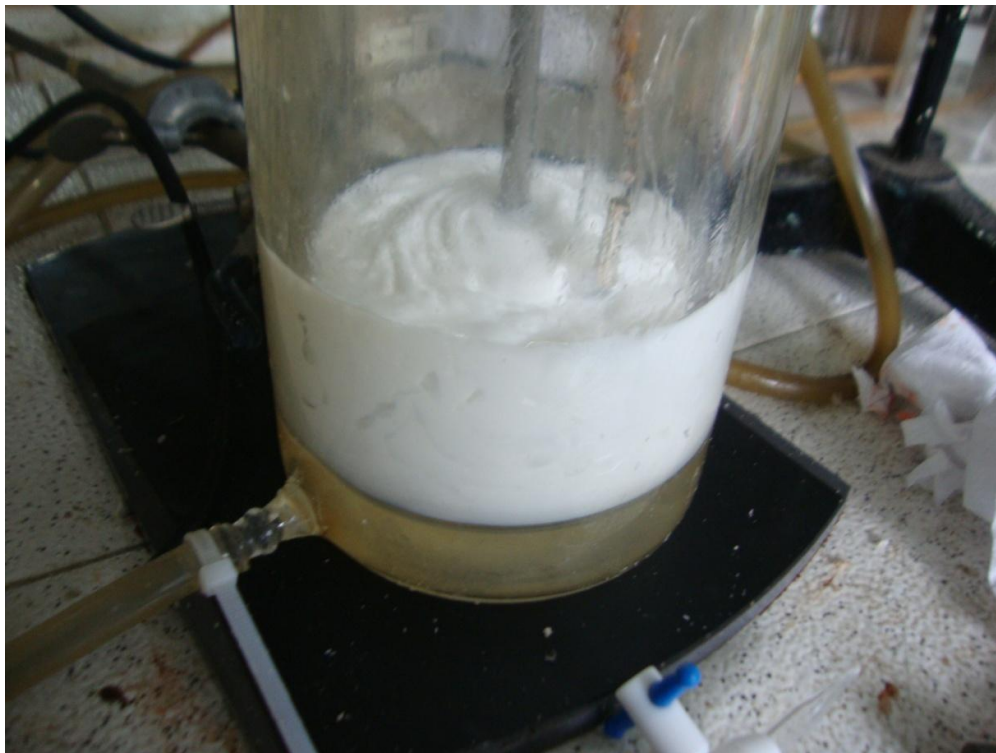
Figura 3-1: Porcentajes de iniciador empleado para obtener la emulsión patrón



En la polimerización realizada se utilizó una alta concentración de surfactantes que crean una gran cantidad de micelas que absorben o capturan las moléculas de iniciador, y fue necesario emplear una concentración elevada de iniciador para generar los radicales libres suficientes para obtener polímeros de una pequeña distribución de tamaño de partícula, lo cual es favorable para la aceptación de cargas al formular un vinilo como se mostrará en su momento en las pruebas de tamaño de partícula. De los ensayos que mostraron propiedades básicas aceptables (ensayos 15, 16, 17) se tiene que la concentración necesaria de iniciador (persulfato de sodio) para obtener productos de adecuado tamaño y viscosidad está en un rango del 0,6% al 0,7% en peso del total.

Otro de los principales problemas es la formulación correcta de tensoactivos, esta se hace más evidente al intentar hacer una estructura del tipo núcleo y coraza; esto se debe a que después de incorporar los tensoactivos en el sistema reactivo estos son usados para formar las micelas especialmente en la formación del núcleo de vinil acetato, dejando pocos lugares activos a la hora de adicionar la coraza. No es recomendable adicionar mas tensoactivo en la segunda etapa en donde se adicionan la mezcla de monómeros (vinil acetato, 2 etil hexil acrilato y hema) para formar la coraza, puesto que esto puede aumentar la posibilidad de que reaccionen por separado formando una emulsión que no haga parte de la estructura final, por lo que se obtendrá tan solo 2 emulsiones con distintas propiedades mezcladas, en lugar de una estructura núcleo y coraza. La insuficiente concentración de surfactante también puede ocasionar que la fase orgánica no se emulsione adecuadamente y la reacción tienda a seguir un proceso de polimerización en suspensión formando natas, grumos y geles de elevada viscosidad no útiles para una aplicación.

Figura 3-2: Formación de natas y geles por deficiente contenido de tensoactivos



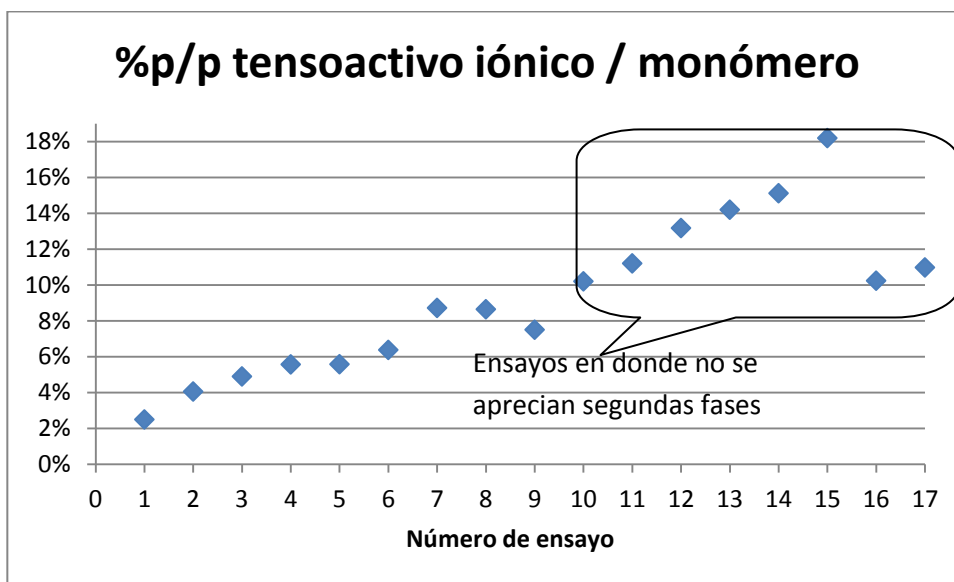
Otro problema frecuente que se obtiene durante la formulación es la inadecuada concentración y velocidad de adición de los monómeros. Si se adiciona demasiado monómero a la mezcla reactiva, puede que no tenga el tiempo suficiente para hacer parte de las partículas en crecimiento al no romper la tensión superficial para incorporarse a la emulsión, haciendo que el monómero tienda a separarse y formar una segunda fase orgánica que no reacciona a la velocidad adecuada y produce reflujo excesivo dentro del reactor. La concentración y proporción de los monómeros es primordial para obtener una temperatura de transición vítrea adecuada, sin embargo en esta estructura, se obtienen dos temperaturas de transición, por lo que en una inadecuada concentración de estos se pueden obtener defectos como presencia de tack residual o pegajosidad y poca adherencia a los sustratos. En el caso contrario si la adición de los monómeros es demasiado lenta, se obtendrá un tiempo total de reacción muy elevado que puede aumentar significativamente los costos de operación.

Figura 3-3: Presencia de segunda fase debido a un deficiente mezclado y rápida adición de monómeros



En el desarrollo de los ensayos se presentaron problemas en el producto final, el más común fue la formación de productos gelados, con sinéresis o de alta viscosidad, ocasionados por que el proceso de polimerización no tuvo el correcto balance de tensoactivos que lleva a presentar polimerización fuera de la fase emulsionada en un proceso de polimerización por suspensión.

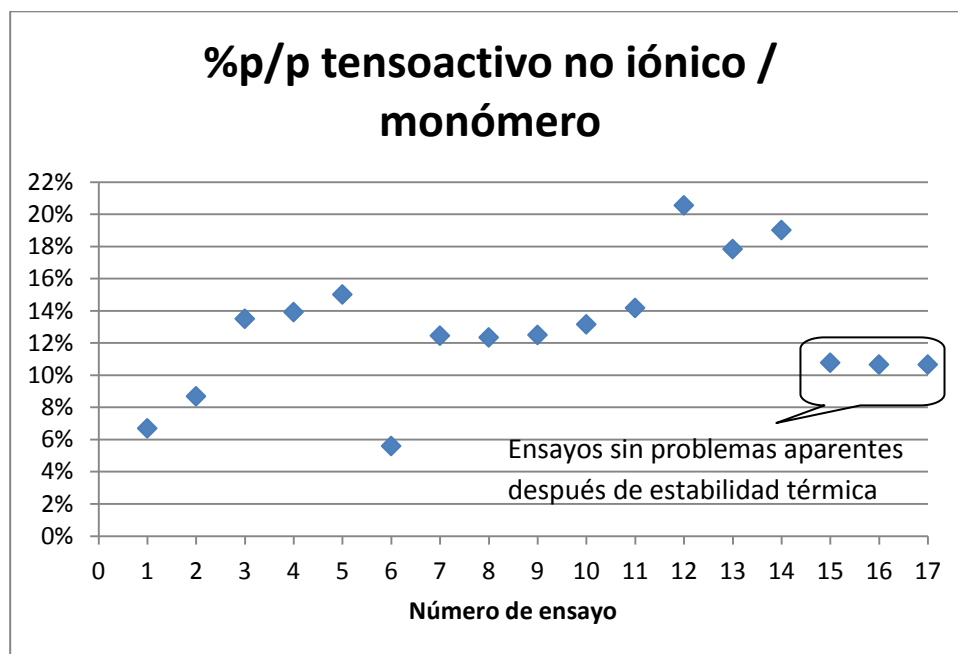
Figura 3-4: Concentraciones de tensoactivo iónico empleado para la emulsión patrón



Los surfactantes iónicos son muy importantes para evitar la formación de segundas fases y la inclinación del proceso a polimerización de suspensión, como se mencionó el consumo de este en un proceso de polimerización núcleo y coraza es alto y se debe garantizar que esté presente en todo el proceso, especialmente en segunda etapa donde se agregan los monómeros para formar la coraza, que es en donde se obtuvieron los mayores problemas de desestabilización. En las copolimerizaciones tradicionales se suele recomendar el uso de máximo el 5% de tensoactivos iónicos sobre el total de los monómeros empleados, sin embargo en el desarrollo de la emulsión patrón se evidencia que para que no se formen segundas fases es necesario trabajar con una concentración del sistema de tensoactivos superior al 10% en peso respecto al monómero, garantizando así que se minimice la energía suficiente para formar las gotas y mantener el área interfacial entre los líquidos inmiscibles durante toda la polimerización.

Para garantizar una adecuada estabilidad del producto bajo un almacenamiento prolongado, es necesario adicionar tensoactivo no iónico, que evita la formación de grumos o la gelación de la emulsión

Figura 3-5: Concentraciones de tensoactivo no iónico empleado para la emulsión patrón

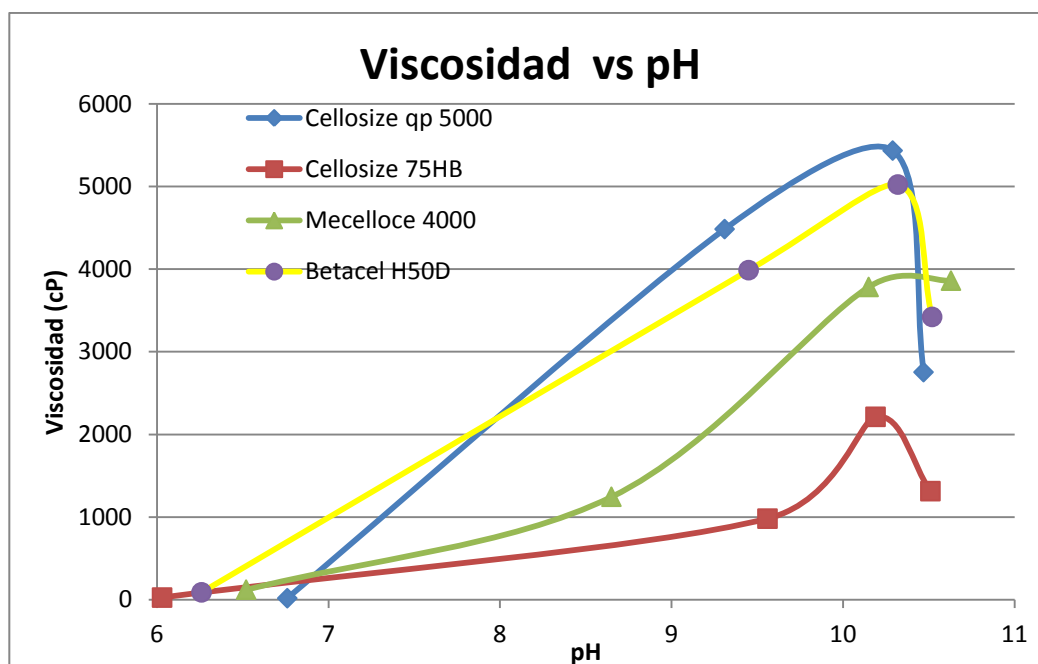


Las pruebas de estabilidad térmica son un buen indicador para determinar el comportamiento del producto con el paso del tiempo, también es un indicio cualitativo de la presencia de monómero sin reaccionar u otros defectos de estabilidad. Las muestras deben salir del horno sin presencia de un amarillamiento pronunciado, sin olor fuerte, y sin aumento evidente en la viscosidad del producto; tampoco puede presentar problemas al ser aplicado, como presencia de grumos o mala nivelación. Al igual que para el tensoactivo iónico se encontró que una concentración adecuada para evitar la formación de geles es la que supere el 9% en peso de tensoactivo no iónico sobre peso total de monómeros. El nonil fenol etoxilado empleado como surfactante también se emplea en las pinturas para aportar estabilidad a los productos base agua.

Otro método empleado para retardar la floculación y la coalescencia de las partículas, además de evitar la formación de grumos es la adición de coloides protectores de tipo hidroxietil celulosa. Se seleccionaron dentro del mercado

aquellos que cumplieran con la función de aportar estabilidad y aumentar la viscosidad del producto final. Estos espesantes son muy importantes cuando se elabore las pinturas ya que aunque la viscosidad de la emulsión resultante sea baja, en medios básicos deberán aumentar la viscosidad del vinilo, obteniendo productos finales de buena textura y alta viscosidad (>118 UK) que el consumidor final asimila como productos de alto rendimiento, pues se suele creer que la pintura asimilará más diluyente y por ende cubrirá una mayor cantidad de superficie; concepción errónea ya que la viscosidad no está relacionada directamente con el cubrimiento de la pintura. Para elegir el espesante adecuado se realizó una prueba de espesamiento con los siguientes resultados:

Figura 3-6: Prueba de espesamiento de 4 diferentes espesantes



Para la evaluación del espesamiento se emplearon cuatro espesantes diferentes preparando una solución al 1% peso en 200 mL de agua destilada y aumentando el pH con el uso de amoníaco concentrado.

Un espesante hidroxietilcelulosico actúa en pH alcalino, lo cual es deseable ya que durante la polimerización las bajas viscosidades permiten una mejor dispersión de los componentes para obtener una buena movilidad de las partículas y obtener un tamaño de las cadenas poliméricas no tan elevado. Sin embargo cuando el producto se incorpore a una pintura para formar un vinilo arquitectónico, este deberá actuar para aumentar la viscosidad del producto resultante. El espesante escogido fue el espesante de tipo HEC Cellosize qp 5000® de la empresa Dow Chemical, que mostro el mejor desempeño a pH básicos, este demostró una característica peculiar ya que la viscosidad final se obtiene varios minutos después de alcanzado el pH necesario, lo que es conveniente cuando se estén dispersando las cargas y pigmentos en la elaboración del vinilo, un espesamiento rápido puede generar una mala dispersión y presencia de grumos propios del espesante que puede que no se rompan en el equipo cowles.

La inestabilidad de las resinas resultantes no solo se debe a una deficiencia de tensoactivo no iónico sino a un pH muy bajo, generalmente pH inferiores a 4. Por lo que el buffer seleccionado y su concentración es importante para obtener emulsiones estables, de los ensayos realizados se recomienda una concentración de bicarbonato de sodio superior al 0,5% en peso sobre la cantidad de monómeros totales

El control de temperatura es fundamental para evitar la presencia de reflujo, la polimerización es una reacción exotérmica que puede inducir un efecto de autoaceleración y generar una evaporación excesiva de monómero. Luego de terminar la adición del monómero, la prevalencia de la tendencia en el reactor a aumentar la temperatura también puede ser indicador del total consumo de monómero y terminación de la polimerización.

3.2 Agente de refuerzo

Para crear el agente de refuerzo se preseleccionaron y caracterizaron 2 tipos de dióxidos de titanio rutilo comerciales (R902+® de DuPont, R660® de Schatleben) para hacer el acoplamiento con el Viniltrimetoxisilano

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Figura 3-7: Difractograma de Dióxido de titanio R 902+

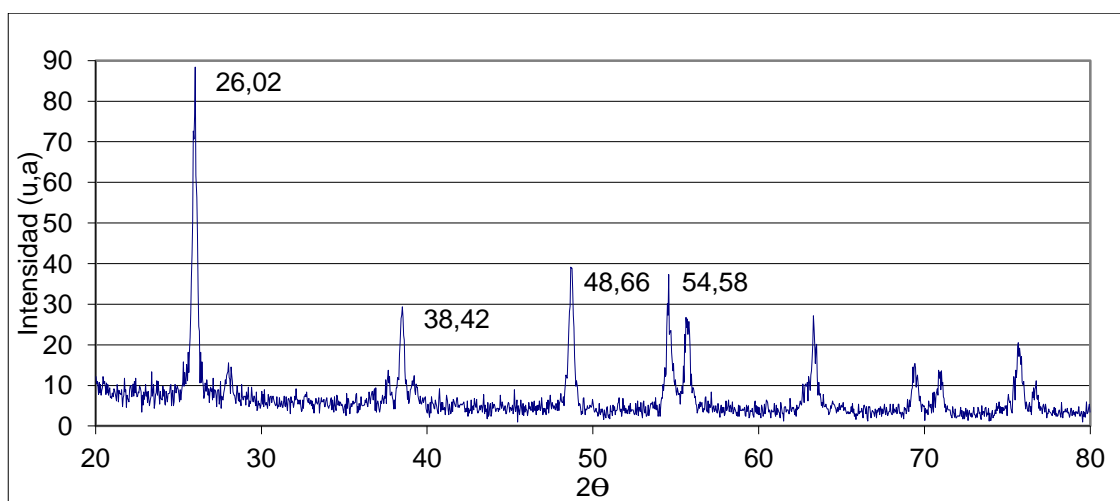
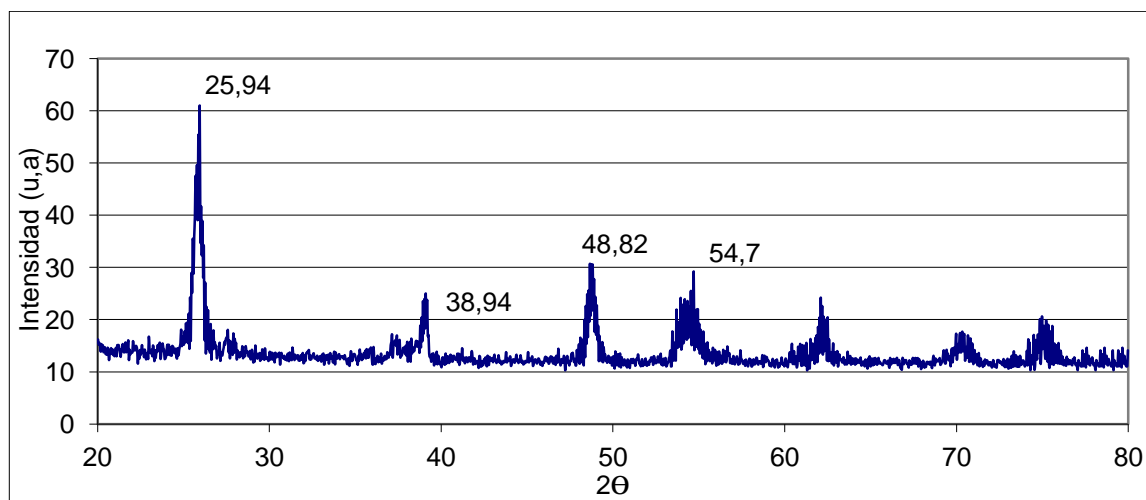


Figura 3-8: Difractograma de Dióxido de titanio R 660



Con el difractograma de rayos x se puede identificar la naturaleza o estructura cristalina de las partículas de dióxido de titanio; comparando con un patrón conocido se pueden identificar cuáles de los 3 estados cristalinos están presentes en la muestra. (Rutilo, anatasa, y brookita presente solo a altas presiones) [Y. Ochoa. Et al, 2009]

Tabla 3-1: Caracterización de la estructura cristalina de TiO_2

Estructura cristalina	Primer pico	Segundo pico	Tercer Pico
Rutilo (>99%)	27	36	55
Anatasa (>99%)	25	48	No disponible
R 902+	26,02	38, 42 – 48,66	54,58
R 660	25,94	38,94 – 48,82	54,7

Fuente: Los datos de los patrones son tomados de K,Thamaphat. et al, 2008

Aunque en las fichas técnicas de los productores se afirma solo la presencia de la fase rutilo, con la correlación de los datos se puede establecer que las muestras contienen dióxido de titanio amorfo con presencia de las fases rutilo y anatasa al poseer los picos característicos pronunciados de estas estructuras en el difractograma. La anatasa tiene interés por su carácter de catalizador por incidencia de la luz ultravioleta en la fabricación de pinturas fotocatalíticas para la degradación de emisiones de gases de efecto invernadero. Debido al alto costo de la purificación se suele esperar que para su uso como pigmento en pinturas no se cuente con estructuras cristalinas puras como lo demuestra el XRD.

3.2.2 Área superficial

En las fichas técnicas de los proveedores del dióxido de titanio se menciona el contenido de un tratamiento superficial, el cual suele ser un dispersante polimérico desconocido; si el contenido de este compuesto es elevado podría

inferir con el agente compatibilizante Viniltrimetoxisilano, por lo que se plantea la conveniencia de calcinar el pigmento antes de su acoplamiento con el silano, para esto se introdujo en un horno de calcinación a 600°C

Tabla 3-2: Caracterización de la estructura cristalina de TiO_2

Dióxido de titanio	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de absorción del poro (Å)
R 660	13,52	19,40
R 660 calcinado	10,75	19,37
R 660 Acoplado	4,92	16,13
R 902+	10,32	15,32
R 902+ calcinado	No desgasifica en 72horas	

Las partículas de dióxido de titanio comercial se caracterizan por poseer un área superficial pequeña respecto a las versiones usadas como catalizadores comerciales ($>50\text{m}^2/\text{g}$) [Y. Ochoa. Et al, 2009]. Como se observa en la tabla 3-2, al someterlo a un proceso de calcinación el área superficial se reduce cerca de un 20%, con una reducción leve del diámetro del poro; en el caso del TiO_2 R902+ la muestra no sobrepasó el protocolo de desgasificación del equipo, (se sometieron otras muestras de diferentes lotes sin obtener éxito) esto se debe a que posiblemente el tamaño del poro se reduce considerablemente dificultando la evacuación del gas.

Para recubrir el TiO_2 con el agente acoplador se busca un compuesto que ofrezca una gran área superficial, que aumente la superficie de contacto que tendrá en el posterior proceso de polimerización.

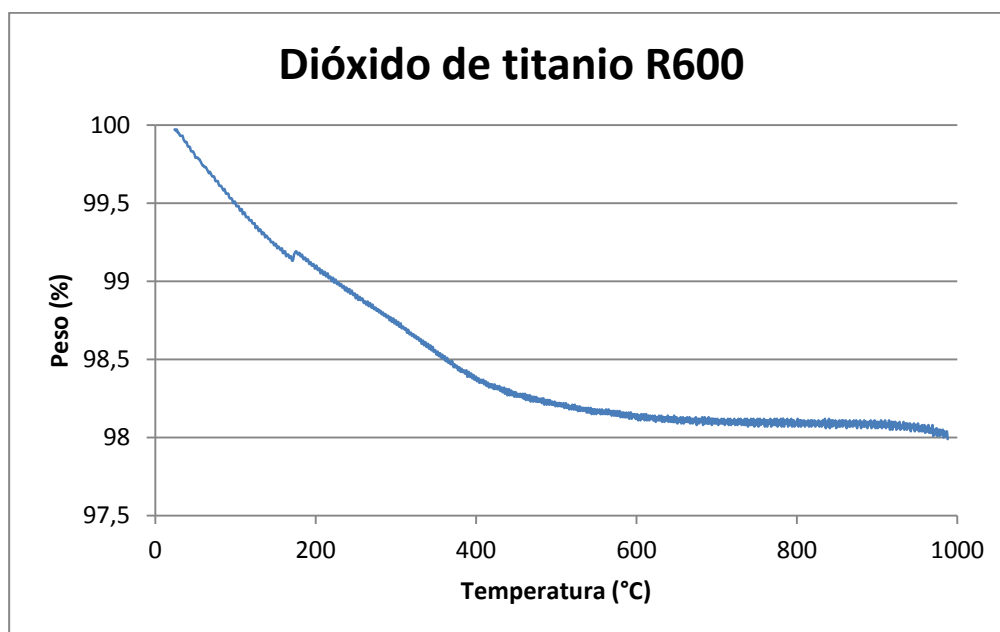
Según el análisis del área BET se estableció que el dióxido de titanio R 660 es el que posee una mayor área superficial de los dos tipos de pigmento preseleccionados, por esto es el seleccionado para recubrir con el agente silano para su posterior acoplamiento con el núcleo de la emulsión. La disminución en el

área específica en el dióxido de titanio recubierto con el silano se debe a que este ocupa o rellena los poros de las partículas disminuyendo el área superficial y el tamaño del poro, esta disminución también corrobora el cubrimiento con el silano. Por otro lado aunque al calcinar el dióxido de titanio se garantiza la remoción de compuestos orgánicos o dispersantes, el área superficial disminuye por lo que se recomienda evaluar menores temperaturas para este proceso.

3.2.3 Termogravimetría TGA

El TGA permite conocer el contenido de humedad ligada y compuestos volátiles permitiendo suponer un porcentaje estimado del contenido del dispersante en el óxido.

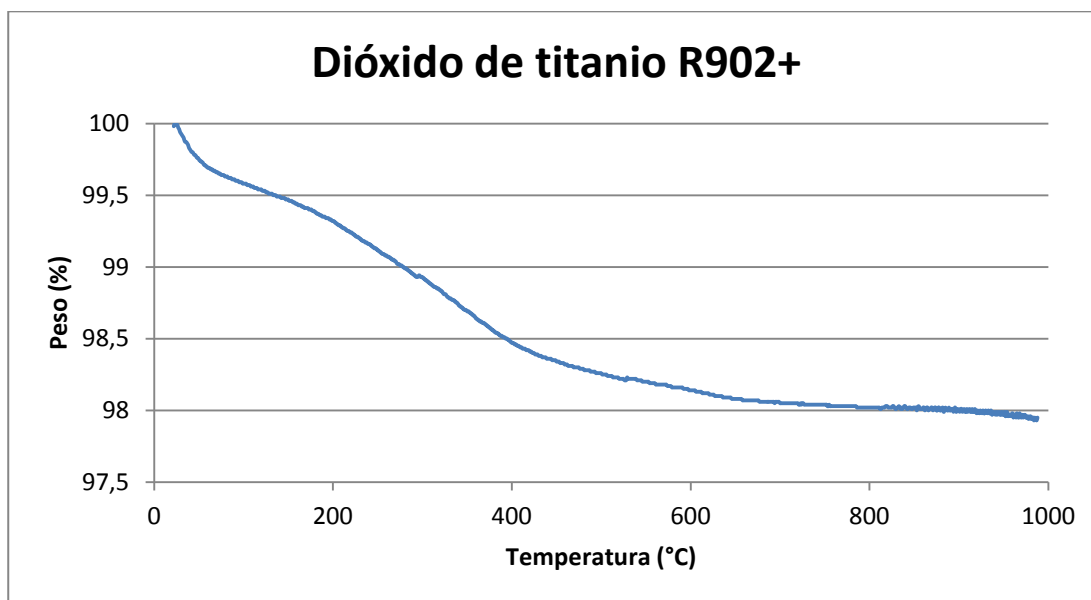
Figura 3-9: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R600



Se estableció que el porcentaje de volátiles ligados a las partículas del dióxido de titanio es cercano al 2%, (residuo de 98,04%) cantidad que permite inferir que si existe la presencia de un dispersante polimérico, su concentración no es lo suficientemente elevada para competir con el agente vinculante. De existir este compuesto el cambio en la derivada del peso respecto al porcentaje de peso

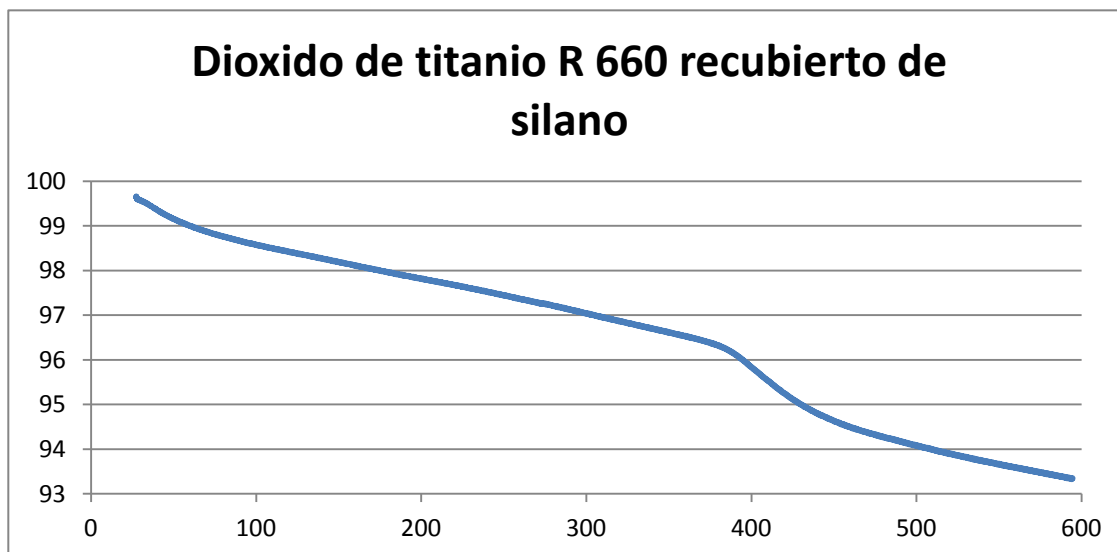
sugiere que el compuesto tiene un punto de ebullición o descomposición cercano a los 172,36°C.

Figura 3-10: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R902+



Para el caso del dióxido de titanio R902+® producido por la empresa Dupont, el contenido en fracción de peso de volátiles ligados es cercano al 2% (residuo 97,93%).

Figura 3-11: Curva termogravimétrica del dióxido de titanio R600 recubierto de silano



Al someter al dióxido de titanio recubierto al análisis termogravimétrico ejerciendo calentamiento hasta una temperatura de 600°C en donde se evidencia un contenido de agente silano ligado cercano al 6% el cual queda incorporado en los poros de la superficie del pigmento, este porcentaje es un indicador de la cantidad de agente acoplador necesario para recubrir la superficie del pigmento.

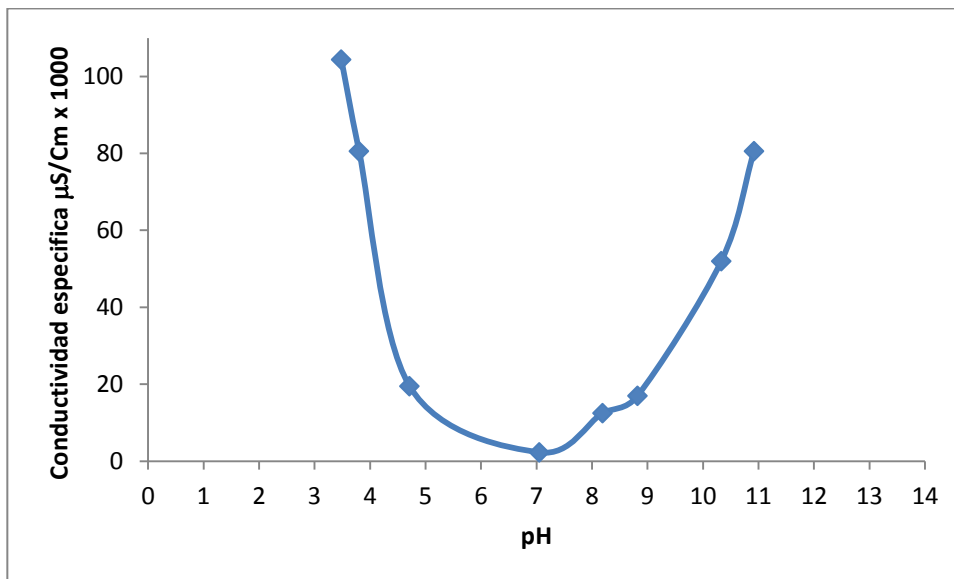
3.2.4 Potencial Zeta

Los siguientes resultados de valores de potencial zeta y conductividad específica son obtenidos mediante el uso del Zetametro ZM3+; para su medición es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones al tratarse de fenómenos de superficie.

La presencia de iones diferentes a la muestra a analizar puede generar un cambio en el potencial por lo que se debe usar agua desionizada como medio de dilución.

Otro error que se suelen cometer a la hora de obtener valores del potencial zeta y compararlos es la no consideración de la conductividad específica del medio, que varía principalmente por la presencia de cationes de hidronio y aniones de grupos hidroxilos al variar el pH y que afectan la conductividad de la muestra como se observa en la siguiente figura, en donde se busca determinar el punto isoeléctrico del TiO_2 que es en donde el potencial zeta es igual a 0.

Figura 3-12: Conductividad específica del dióxido de titanio R 660 a diferentes condiciones de pH



Al no considerar este cambio en la conductividad del medio se suele encontrar erróneamente el punto isoeléctrico del material a un pH de 7, lo que hace necesario establecer en primera instancia un electrolito de fondo que garantice la misma conductividad específica a diferentes valores de pH elevando dicha conductividad a valores en donde las variaciones del pH no afecten significativamente la conductividad del medio, y así hallar el correcto punto isoeléctrico y poder realizar comparaciones correctas en variaciones de pH.

Los resultados de las sales empleadas para seleccionar el correcto ion de soporte se muestran en la tabla 3-3.

Tabla 3-3: Potencial zeta para determinar el electrolito de fondo

Potencial Zeta mV	Conductividad específica $\mu\text{S}/\text{cm} \times 1000$	desviación estándar mV	Muestra
19,47	1,9	2,1	Dióxido de titanio R660
29,2	643	5,1	con NaCl

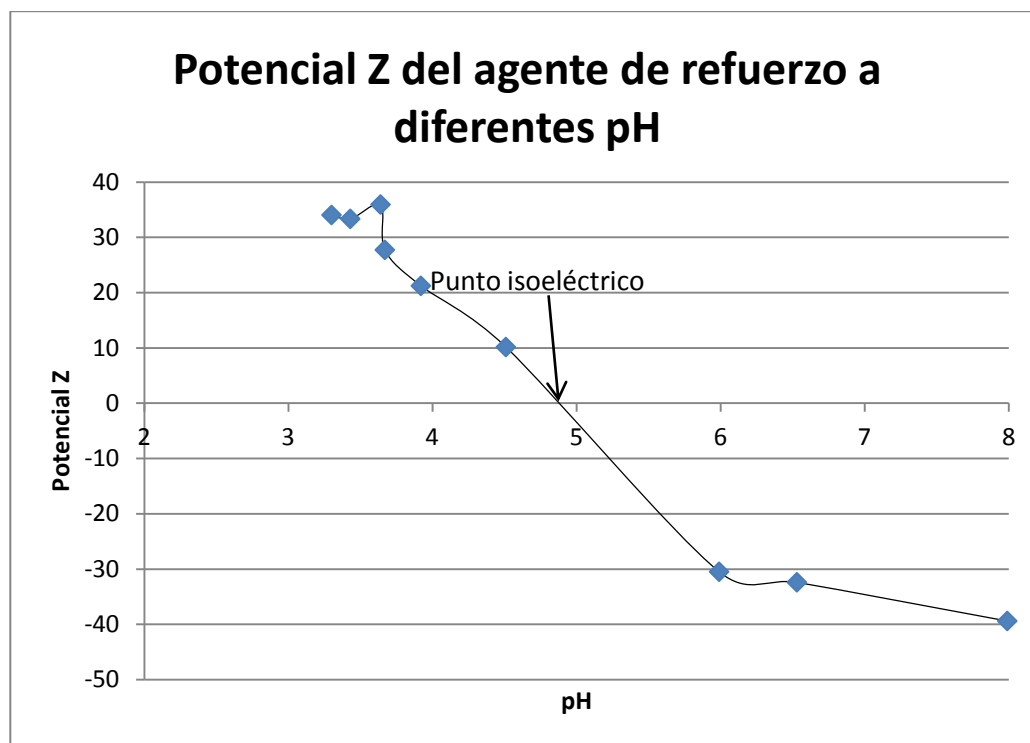
38,4	614	3,7	con KCl
21,07	590	3,1	con NaNO ₃
-23,7	728	2,7	con KNO ₃

El electrolito de fondo debe ser el de la mayor conductividad específica y un mayor potencial zeta, no debe contener iones que se oxiden o reduzcan fácilmente, siendo el Cloruro de potasio y el Nitrato de potasio las sales seleccionadas que mejor desempeño tienen como electrolito de fondo. Para las mediciones del potencial zeta se empleo el Cloruro de potasio como electrolito de soporte y garantizar una conductividad específica estable, como se estableció en la tabla 3.4

Tabla 3-4: Conductividad específica del agente de refuerzo a diferentes condiciones de pH

pH	Potencial Z	Conductividad	ds
3,3	34,05 mV	959 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	2,3
3,43	33,35 mV	915 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	1,9
3,64	35,94 mV	911 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	3,5
3,67	27,73 mV	906 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	1,9
3,92	21,23 mV	913 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	4,3
4,51	10,16 mV	923 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	3,4
5,99	-30,5 mV	972 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	6,1
6,53	-32,4 mV	950 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	5,9
7,99	-39,4 mV	952 $\mu\text{S/cm} \times 1000$	5,5

Figura 3-13: Determinación del punto isoeléctrico del agente de refuerzo



Al medir el potencial zeta a diferentes valores de pH con una conductividad específica constante o con poca variación, se puede determinar el punto isoeléctrico que es el que define el pH en el cual las partículas coloidales tenderán a aglutinarse, coagularse o a precipitar. Esto es muy importante ya que define el rango de pH en el cual se debe adicionar el agente de refuerzo para evitar la precipitación del sólido al fondo del reactor. De la gráfica se tiene que el punto isoeléctrico de este dióxido de titanio es cercano a un pH de 5, por lo que para evitar la precipitación del pigmento se realiza a un pH inferior de 4,5 que ocurre después de la adición de al menos el 50% del contenido inicial del Acetato de Vinilo. El pH de las emulsiones finales están en un rango de 4 – 5 por lo que es probable que el agente de refuerzo precipite al fondo del reactor, lo que disminuye la posibilidad de incorporación a las partículas del núcleo en crecimiento.

Tabla 3-5: Potencial zeta de diferentes muestras.

Potencial Zeta mV	Conductividad específica	desviación estándar	Muestra
31,97	2,3	3,15	Dióxido de titanio R660
21,03	2,1	3,07	Dióxido de titanio R902+
-35,50	5,8	3,8	R660 acoplado con silano
-39,61	1,3	6,37	CSA 1- Emulsión acoplada
-46,73	6,6	8,06	CSNA – Emulsión patrón

El potencial zeta es otro de los factores de decisión para la selección del TiO_2 empleado para el acoplamiento, ya que la teoría indica que el coloide con un mayor valor de potencial zeta a la misma conductividad específica será el coloide más estable, al estar más alejado de su punto isoeléctrico o de coagulación

El cambio del valor del potencial zeta en su magnitud y especialmente en su sentido al realizar el acoplamiento de 31,97 a -35,50 demuestra la modificación superficial de las partículas de titanio al ser recubiertas con el silano, hasta tener un comportamiento similar al de las partículas de emulsiones.

3.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Según la figura 3-14, la morfología de las partículas de dióxido de titanio se compone de partículas uniformes redondas amorfas de tamaño promedio cercano a los 200nm como lo indica la ficha técnica del proveedor (Schattleben)

Figura 3-14: Imágenes MEB del dióxido de titanio R 660

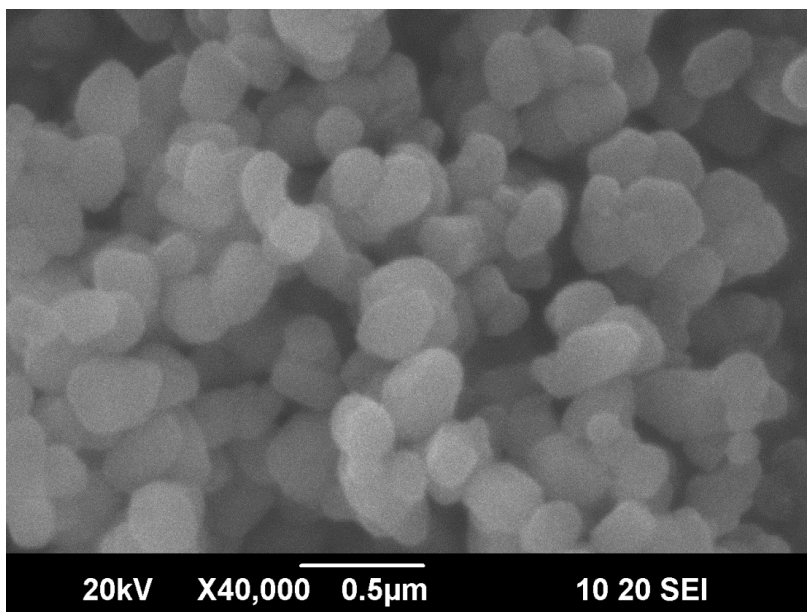
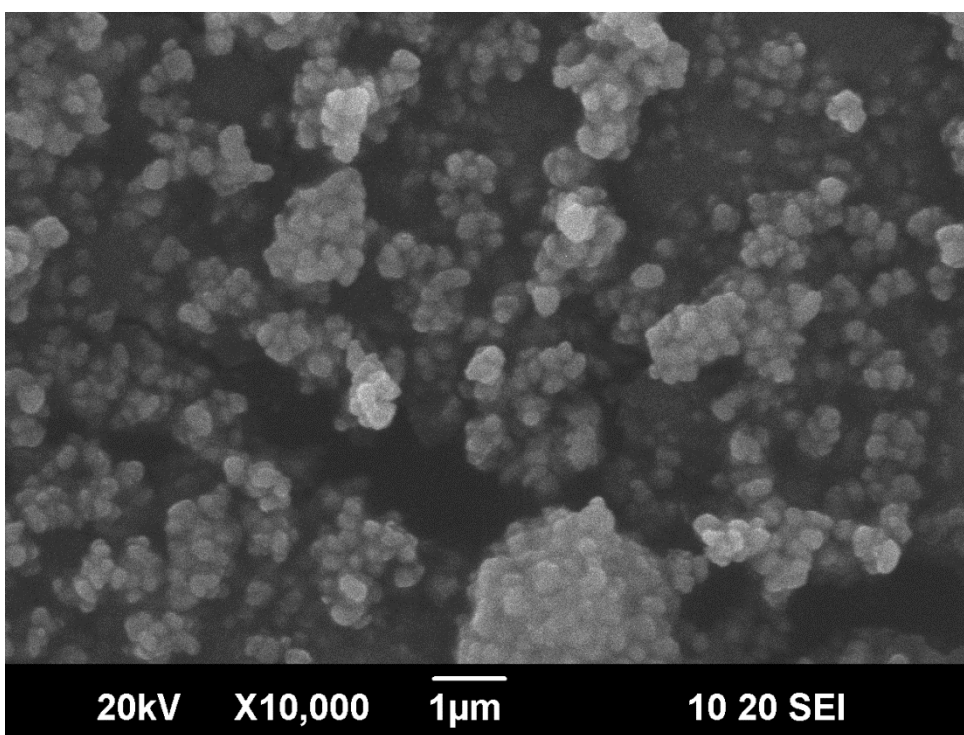


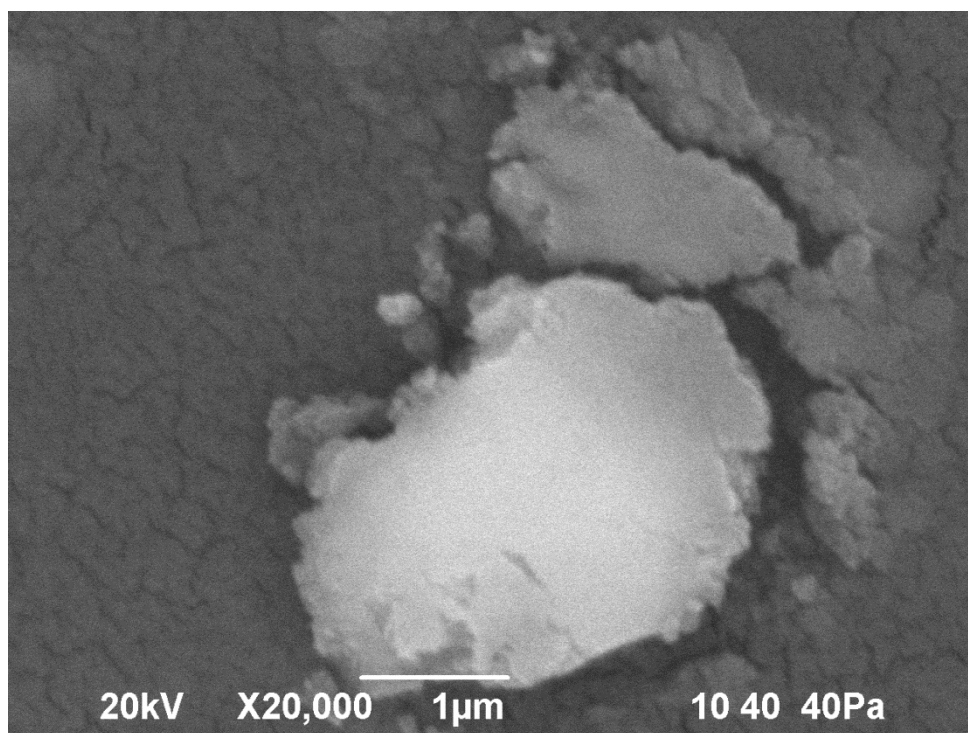
Figura 3-15: Imágenes MEB del dióxido de titanio Acoplado



Las imágenes de la figura 3-15 muestran la compactación o aglomeración que forman las partículas del dióxido de titanio después del proceso de recubrimiento del silano por evaporación del solvente; las partículas aglomeradas pueden llegar a tener un tamaño cercano a los 4000 nm; estas aglomeraciones persisten incluso en las emulsiones finales al encontrarse partículas en este rango al determinar el tamaño promedio de partícula (Tablas 3-17 y 3-18). El tamaño de las esferas o gránulos aumenta cerca de los 50 nm por lo que se supone es la capa del silano que cubre y aglomera las partículas del pigmento.

En la medición a bajo vacío, estos puntos de segregación de partículas sugieren una morfología laminar como se muestra en la siguiente figura, correspondiente al aglomerado resultante al recubrir y retirar el diluyente de las partículas de refuerzo.

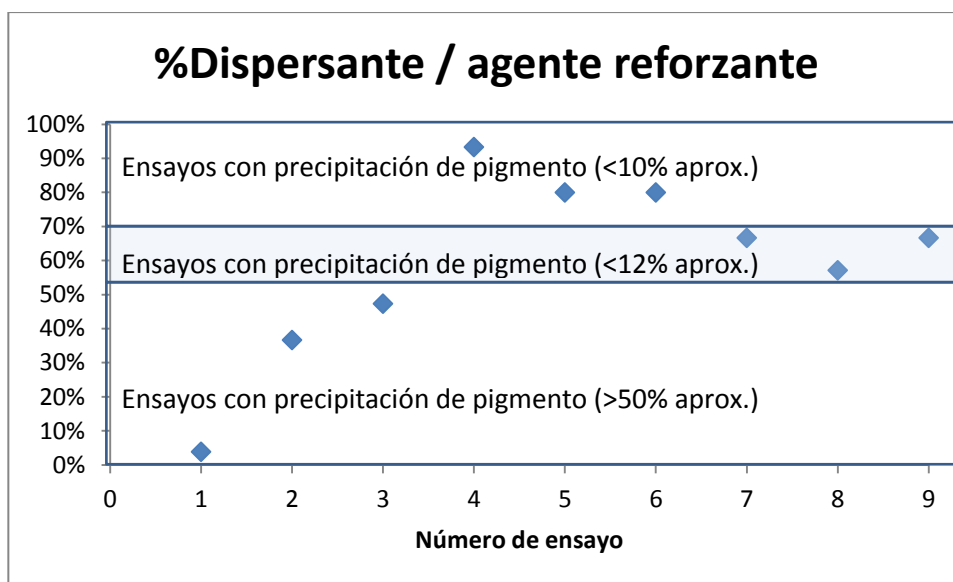
Figura 3-16: Imagen MEB a bajo vacío del relieve de aglomerado de partículas de TiO_2 recubierto de agente silano



3.3 Resina estructurada final

Para la obtención de la emulsión estructurada núcleo - pigmento – coraza se toma como base la formulación de la resina patrón más estable. La adición del pigmento silanizado se realizó en la fase de formación del núcleo, en donde se evidenciaba una tendencia a la precipitación del compuesto inorgánico, por lo que se requiere aumentar la velocidad de agitación hasta los 100rpm; el único cambio en la formulación respecto a la emulsión patrón es el aumento en la cantidad de dispersante que se hizo necesaria por la posible precipitación del agente de refuerzo hacia las paredes y el fondo del reactor.

Figura 3-17: Porcentaje en peso de dispersante sobre pigmento acoplado



Para obtener la emulsión estructurada final se realizaron 9 ensayos de ajuste; las características básicas se documentan en la tabla 3.6

Los ensayos buscaban principalmente encontrar el porcentaje de dispersante (Indol RM®) necesario para evitar una precipitación considerable del agente de refuerzo. La figura 3-17 muestra los resultados de los ensayos a diferentes concentraciones de dispersante en donde se encontró que se necesita de una concentración entre 57% al 67% en peso sobre el peso del agente de refuerzo

total para evitar este defecto. Al emplear concentraciones superiores del 67% (peso dispersante/peso agente de refuerzo) no se observó una diferencia significativa en el porcentaje de pigmento precipitado, por lo que no se recomienda el uso de concentraciones superiores a este rango. Usar la menor concentración posible de dispersante es importante ya que el aumento de la cantidad de dispersante esta relacionada con la disminución en la adherencia o resistencia a la abrasión de la emulsión resultante. [J. carbonell, 2009].

Un porcentaje de máximo el 4% de agente de refuerzo respecto al contenido del monómero que forma el núcleo es lo que se recomienda para obtener la estructura deseada; con este contenido se obtiene el suficiente cubrimiento o dispersión de los sólidos inorgánicos sobre las películas de las emulsiones resultantes sin tener niveles elevados de contenido de dispersante que comprometa la adherencia, o la presencia de demasiadas partículas que puedan aglomerarse, precipitar o desestabilizar la emulsión.

El porcentaje de pigmento precipitado mostrado en la figura se determinó pesando los sólidos secos que permanecen en el fondo del reactor y en un filtro de tela por donde se hace pasar el producto final; este peso se relaciona con la masa de pigmento adicionado inicialmente al reactor. El valor es aproximado porque no se tiene en cuenta en el balance las pequeñas partículas de pigmento que puede quedar adherido a las paredes del reactor, al agitador, a los instrumentos de limpieza u otros que pueden estar en contacto con este.

3.4 Caracterización de resinas según norma NTC 1774

Con base en algunas de las pruebas descritas dentro de la norma técnica colombiana NTC 1774 – Emulsiones homopolímeras y copolímeras, se fijaron las condiciones de aceptación de determinado lote o ensayo según la tabla 2-10

Para obtener un producto conforme de la emulsión patrón fue necesario la formulación de 17 ensayos. En donde los requisitos básicos para aceptación son los de obtener un porcentaje de sólidos 49% - 51%, un pH en un rango ácido de 4 a 5, un viscosidad superior a 100cP, ningún defecto al aplicar la emulsión en vidrio y ninguna evidencia de inestabilidad al almacenamiento.

Tabla 3-6: Pruebas básicas de caracterización de los ensayos para obtener la emulsión patrón

Propiedades básicas				Defectos en aplicación o estabilidad térmica					
Ensayo	% sólidos	pH	Viscosidad (cP)	Grumos	Nata o gel	monómero residual	No nivela	tack residual	Amarillamiento
1	ND	4,6	ND	-	SI	SI	-	-	-
2	ND	ND	ND	-	SI	SI	-	-	-
3	ND	ND	ND	-	SI	SI	-	-	-
4	ND	ND	ND	-	SI	SI	-	-	-
5	50,28	3,1	258	SI	NO	SI	-	-	SI
6	50,35	3,7	41450	SI	SI	SI	-	-	-
7	49,05	3,9	ND	NO	SI	SI	-	-	SI
8	48,03	4,3	54,3	NO	NO	SI	SI	SI	NO
9	ND	ND	ND	SI	SI	SI	-	-	-
10	47,02	3,7	ND	NO	SI	NO	NO	NO	NO
11	ND	ND	ND	NO	SI	NO	NO	SI	NO
12	ND	5,2	ND	NO	NO	SI	-	-	-
13	ND	ND	ND	SI	SI	-	-	-	-
14	ND	4,5	124	SI	NO	SI	-	-	-
15	49,81	4,6	74,4	NO	NO	NO	SI	NO	NO
16	48,49	4,6	784	NO	NO	NO	NO	NO	SI
17	50,81	4,4	517	NO	NO	NO	NO	NO	NO

En la tabla, los espacios donde aparece las siglas ND o no aparece datos, corresponde a los datos no disponibles por que el producto no tenía las condiciones para tomar la prueba o no es de interés por el mal estado del producto.

Tabla 3-7: Propiedades básicas de la emulsión patrón seleccionada

EMULSIÓN	% iniciador/ monómero	% tensoact. iónico/ monómero	% tensoactivo no iónico / monómero
CSNA	1,38%	10,98%	10,66%
propiedad	resultado	unidad	condiciones
pH	4,36		a 19,7 °C
Viscosidad	517	centipoise	Aguja 2-30rpm a 20°C
Sólidos	50,8	%	secado horno de convección
Película húmeda: Aplicador (7 mils)	Blanca a azulosa al aplicar, no presenta grumos, natas, ni defectos de nivelación.		
Película seca	Transparente y flexible. Secado al tacto >30 min, no presenta tack residual, adherencia aparente media.		
Estabilidad térmica (7 días)	Leve amarillamiento, no presenta grumos o natas y sin aumento considerable de viscosidad (674 cp)		

Tabla 3-8: Propiedades básicas de la emulsión comercial R610

Emulsión comercial Resiflex 610 de Preflex S.A Lote 128 del 12/07/2013			
propiedad	resultado	unidad	condiciones
pH	4,7		a 20°C
Viscosidad	4100	centipoise	Aguja 4-20rpm a 20°C
Sólidos	50,8	%	secado horno de convección
Película húmeda:	Emulsión blanca al aplicar, sin presencia de grumos,		

Aplicador (7 mils)	natas, ni defectos de nivelación.
Película seca	Transparente y flexible, Secado al tacto >17 min, no presenta tack residual, adherencia aparente alta.
Estabilidad térmica (7 días)	Leve amarillamiento, sin presencia de grumos o natas y sin aumento considerable de viscosidad (4343 cP)

Para las emulsiones estructuras con un núcleo acoplado a un agente silano al pigmento se realizaron 9 ensayos, en donde los 4 primeros ensayos la variable principal a modificar fue el contenido de dispersante necesario para evitar la precipitación, segregación o floculación del agente de refuerzo (pigmento recubierto con silano). (Ver figura 3-17)

Los ensayos 8 y 9 de las resinas estructuradas núcleo – pigmento – coraza, se seleccionaron para los vinilos de prueba y se denominaron CSA 1 y CSA 2 respectivamente, la diferencia entre estos dos se basa en el contenido de monómero blando (2 etil hexil acrilato) presente en la coraza.

Tabla 3-9: Propiedades básicas de la emulsión estructura CSA 1

EMULSIÓN	% refuerzo/ núcleo	% núcleo	% coraza	% 2 etil hexil acrilato / coraza
CSA 1	3,89	12,86	32,24	11,40
propiedad	resultado	unidad		condiciones
pH	4,65			a 20,8 °C
Viscosidad	667,5	centipoise		Aguja 2-20rpm a 20°C
Sólidos	52,02	%		secado horno de convección
Película húmeda: Aplicador (7 mils)	Emulsión blanca al aplicar, no presenta grumos, natas, ni defectos de nivelación. Con evidencia de partículas de dióxido de titanio			
Película seca	Opaca y flexible. Secado al tacto >30 min, no presenta			

	tack residual, adherencia aparente baja.
Estabilidad térmica (7 días)	Leve amarillamiento, no presenta grumos o natas y sin aumento considerable de viscosidad (563 cp)

Tabla 3-10: Propiedades básicas de la emulsión estructura CSA 2

EMULSIÓN	% refuerzo/ núcleo	% núcleo	% coraza	% 2 etil hexil acrilato / coraza
CSA 2	3,89	13,53	34,76	14,77
propiedad	resultado	unidad		condiciones
pH	4,8			a 20,2 °C
Viscosidad	1340	centipoise		Aguja 2-12rpm a 20°C
Sólidos	49,78	%		secado horno de convección
Película húmeda: Aplicador (7 mils)	Emulsión blanca al aplicar, no presenta grumos, natas, ni defectos de nivelación. Con evidencia de partículas de dióxido de titanio			
Película seca	Opaca y flexible. Secado al tacto >65 min, no presenta tack residual, adherencia aparente media a alta.			
Estabilidad térmica (7 días)	Amarillamiento, no presenta grumos o natas y sin aumento considerable de viscosidad (563 cp)			

Tabla 3-11: Propiedades básicas de las emulsiones estructuradas

Ensayo	refuerzo / núcleo	% sólidos	pH	Viscosidad (cP) aguja – rpm
1	3,35%	48,49	4,8 a 21,6°C	210 a 20,2°C 1-20rpm
2	3,33%	51,1	5,1 a 20,4°C	1473 a 20°C 2 - 12rpm
3	3,33%	50,7	4,9 a 20,7°C	950 a 21°C 1-20rpm
4	3,33%	48,68	4,4 a 22°C	93,4 cp a 21°C 1 - 30rpm

5	1,25%	51,67	4,6 a 20°C	253,7 a 20,4°C 1-20rpm
6	2,78%	50,25	4,7 a 20°C	278 a 20,2°C 1-20rpm
7	3,34%	50,47	4,8 a 22°C	486 a 21,3°C 1 - 10 rpm
8	3,89%	52,02	4,6 a 20,8°C	667,5 a 20°C 2-20rpm
9	3,16%	49,78	4,8 a 20,2°C	1340 a 20°C 2 - 12rpm

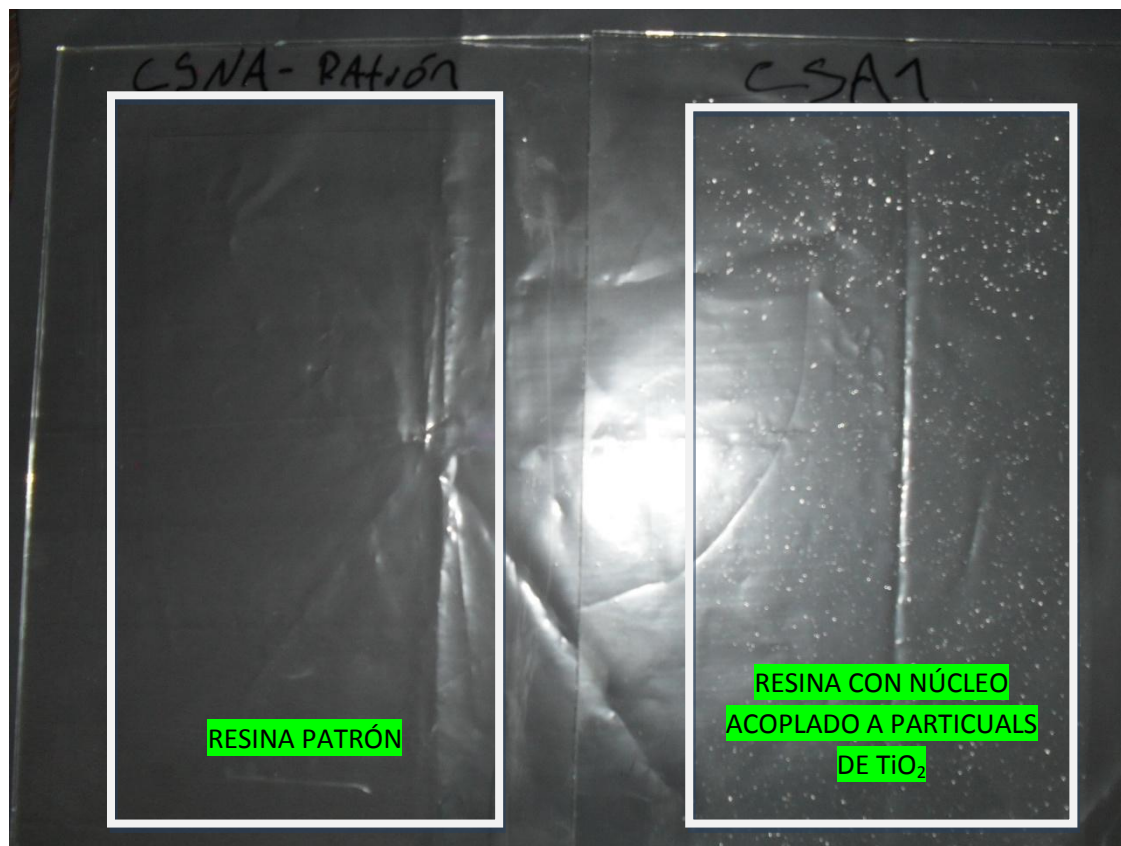
En los ensayos 5 al 8 se modificó la cantidad del agente de refuerzo, con el objetivo de identificar el cambio en las características de desempeño de la emulsión al aumentar la concentración de dióxido de titanio.

Las propiedades hipotéticas que se suponen se mejoran con una resina de un núcleo duro y una coraza flexible, son el poder de cubrimiento, la adherencia, la dureza y la resistencia al rayado. En cuanto a su aplicación en la elaboración de un vinilo arquitectónico Tipo 1, se tomará la valoración sobre las pruebas de referencia de la norma técnica colombiana NTC1335; resultados que se muestran y analizan en el subcapítulo 3.9

3.4.1 Poder de cubrimiento

Una emulsión es una dispersión de partículas o coloides que en estado acuoso dispersan la luz en su mayoría dando la apariencia de un color blanco o lechoso en una película húmeda, al evaporarse el solvente las moléculas se orientan en forma ordenada lo que hace que las emulsiones no reflejen la luz y sean transparentes, esto hace que las resinas para pinturas convencionales no aportan cubrimiento o color al producto final, responsabilidad que recae en las cargas, extendedores y/o pigmentos.

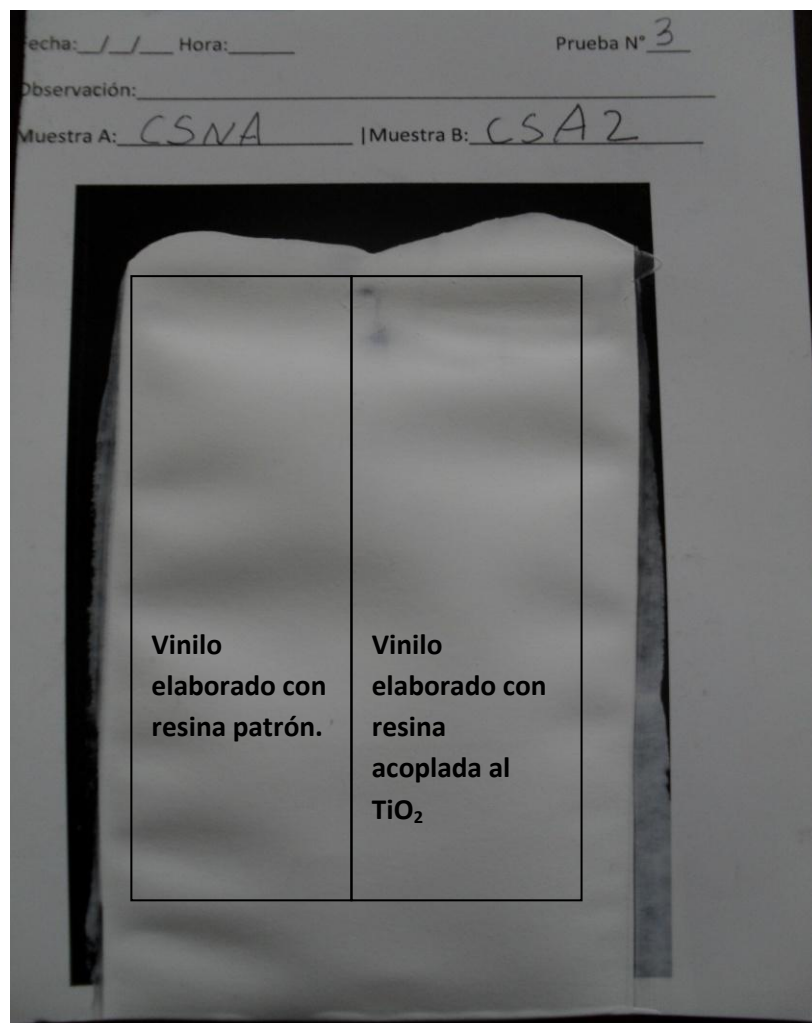
Figura 3-18: Películas secas de resinas núcleo coraza



Al aplicar las emulsiones sobre vidrios no perlados y ubicarlos sobre una lámina negra de polipropileno se puede observar como las partículas del dióxido de titanio quedan dispersas en la película, de tal modo que son apreciables a simple vista, hecho que impulsa a suponer que mejoran el cubrimiento sobre los sustratos convencionales.

Al realizar pruebas comparativas de poder cubriente sobre lenetas de cubrimiento (Figura 3-19) se puede observar que no existe una diferencia significativa entre la incorporación o no de partículas de titanio a la resina, solo se puede observar un mejoramiento leve en el color o blancura de los vinilos. El cubrimiento depende fundamentalmente de la concentración y tipo de cargas y/o pigmentos usados en la elaboración de la pintura.

Figura 3-19: Prueba cualitativa de cubrimiento



3.4.2 Adherencia

Para obtener la adherencia se establece cualitativamente mediante la aplicación de una película de emulsión midiendo su resistencia a la abrasión después de 3 días y cualitativamente considerando la adherencia aparente de la película al vidrio al intentar desprenderlo con la punta de una espátula y/o la adhesión de una cinta estándar.

Tabla 3-12: Influencia del agente de refuerzo en la adherencia

Emulsión	refuerzo / núcleo	Abrasión vidrio	Adherencia aparente
Resiflex 610	0%	165	Media a alta
CSNA (Patrón)	0%	62	Baja a media
Ensayo 6	2,78%	60	Baja a media
Ensayo 7	3,34%	73	Baja a media
Ensayo 8 (CSA1)	3,89%	68	Baja a media
Ensayo 9 (CSA2)	3,16%	103	Media a alta

La tabla muestra cómo la incorporación de dióxido de titanio al núcleo de la emulsión no aporta significativamente adherencia; se formula un ensayo adicional (ensayo 9) donde se aumenta el contenido de coraza y en especial la concentración del monómero blando, esta modificación hace que la adherencia tenga un mejor desempeño ya que el 2 etil hexil acrilato de la coraza aporta adhesión adicional a la superficie.

3.4.3 Dureza y rayado

Tabla 3-13: Ensayo de dureza al lápiz con diferentes contenidos de agente de refuerzo

Emulsión	refuerzo/núcleo	Dureza al ranurado	Dureza al rayado
Resiflex 610	0%	3H	3B
CSNA (Patrón)	0%	H	6B
Ensayo 6	2,78%	3H – 2H	5B
Ensayo 7	3,34%	4H – 3H	4B
Ensayo 8 (CSA1)	3,89%	5H - 3H	4B
Ensayo 9 (CSA2)	3,16%	6H – 5H	3B
Condiciones: Película 7 mils de 24 Horas, T=21°C y Humedad relativa 55%			

Figura 3-20: Dureza al ranurado a varias concentraciones de agente de refuerzo

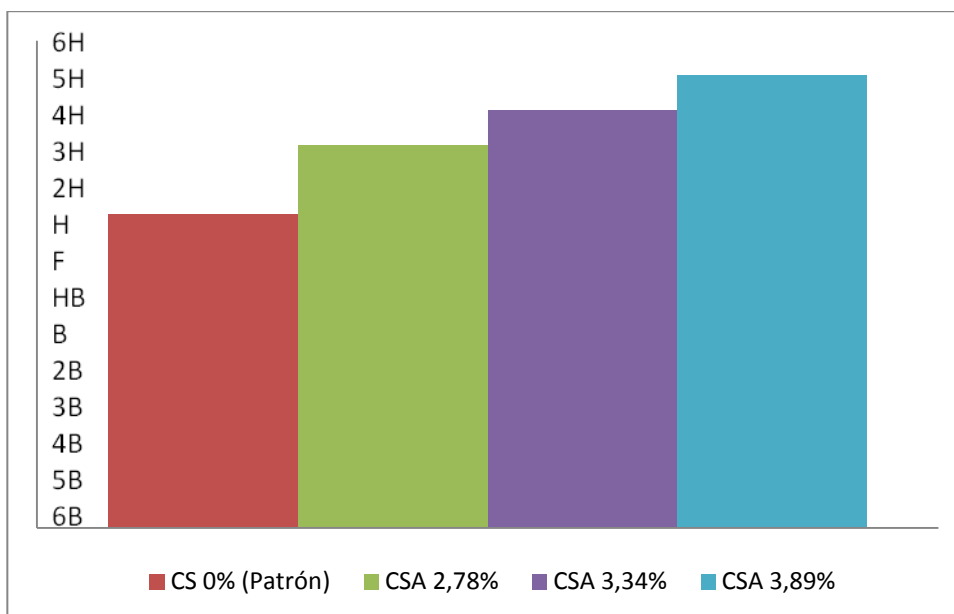
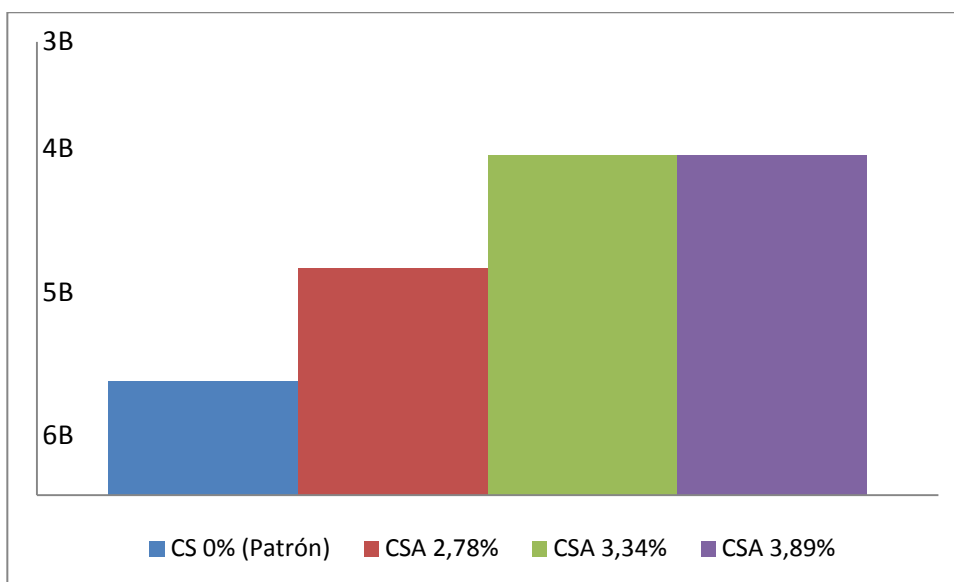


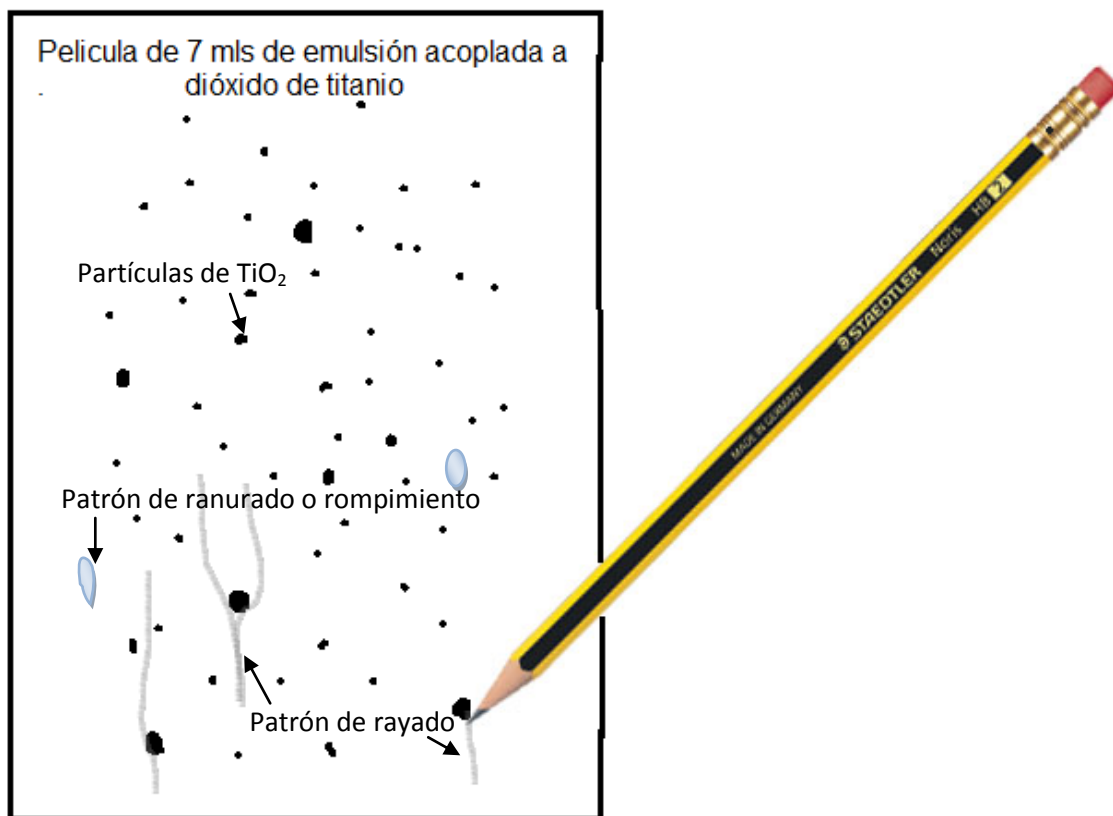
Figura 3-21: Dureza al rayado a varias concentraciones de agente de refuerzo



Una de las propiedades que mejoran el desempeño al realizar el acoplamiento del núcleo con partículas de pigmento TiO_2 es la resistencia o dureza al rayado y al ranurado, esto se debe a que el dióxido de titanio presente en la película crea

puntos de alta dureza que logran cambiar la dirección o patrón de rayado del agente de impacto, como se muestra en la siguiente figura; en algunos casos el agente de refuerzo logra imprimir tanta resistencia que logra romper la punta del lápiz empleado, esto tiene gran importancia para pinturas donde se quiera tener una alta resistencia al impacto, ranurado y/o rayado como es el caso de las pinturas automotivas. La figura 3-22 representa este hecho.

Figura 3-22: Patrón de rayado en emulsiones acopladas a partículas de TiO_2



3.5 Temperaturas de transición vítrea de las resinas

Los productores nacionales de emulsiones ofrecen para la formulación de vinilos para exteriores e interiores dispersiones vinil acrílicas silanizadas en fase acuosa que ofrezcan una temperatura mínima de formación de película o film (TMFF) de 5°C a 10°C , la cual se define como la temperatura a la cual coalescen los

componentes de un recubrimiento formando una capa continua, fenómeno que ocurre por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero, sin embargo la TMFF suele ser unos grados menor en emulsiones al considerar la evaporación del solvente o los demás compuestos emulsificantes que actúan como coalescentes o plastificantes

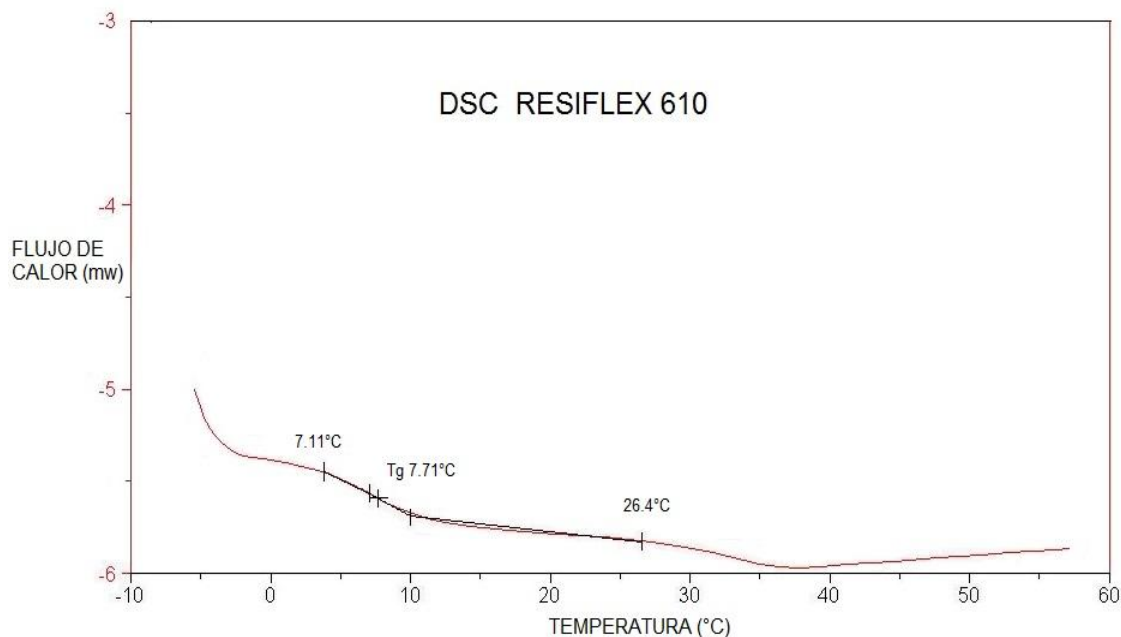
Tabla 3-14: Temperaturas de transición vítrea y mínima de formación de película de algunas de las resinas vinil acrílicas silanizadas presentes en el mercado colombiano

Nombre comercial	Fabricante	T_g (°C)	TMFF (°C)
Resiflex 610	Preflex S.A.	10 -15	8
Aquapolymer VA 5541	Aquaterra S.A.	11	8
Aquapolymer VA 5542	Aquaterra S.A.	7	5
Aquapolymer VA 5543	Aquaterra S.A.	3	5
Vamcrl 2055	Sygla colombia LTDA	11	10
Vamcrl 2057 NF	Sygla colombia LTDA	11	12

Fuente: Fichas técnicas suministradas por el fabricante

La temperatura de transición vítrea define gran parte la concentración de monómeros duros y blandos en la formulación de emulsiones, ya que valores bajos de temperatura de transición vítrea obtienen partículas de baja TMFF pero con deficiente desempeño mecánico en homopolímeros.

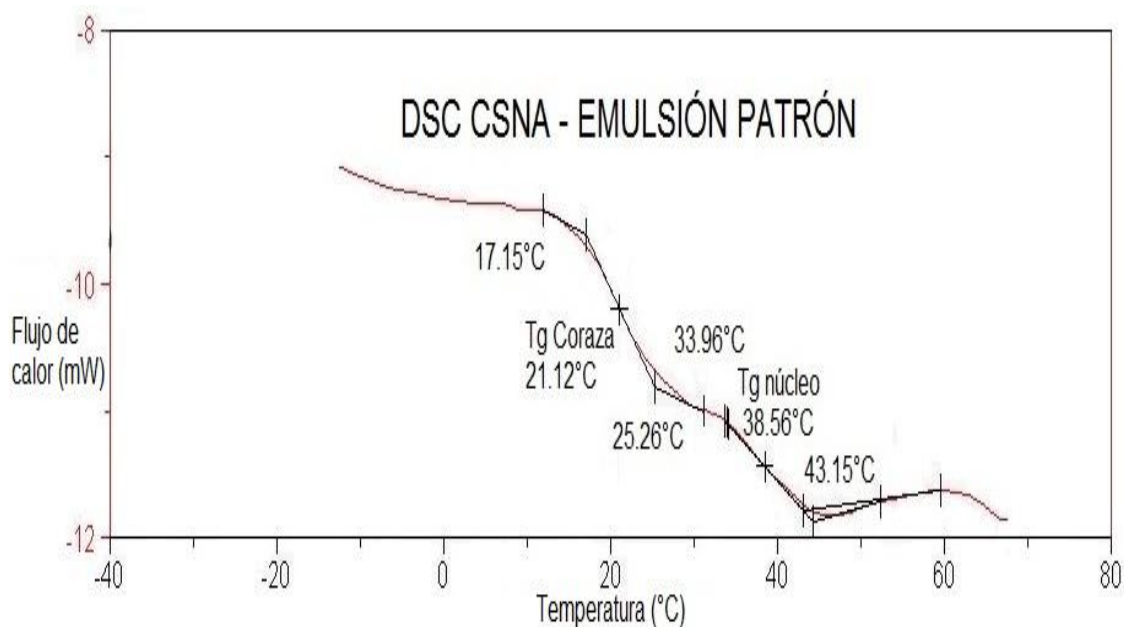
Figura 3-23: Temperatura de transición vítrea de la resina comercial R 610



En los diagramas DSC se muestran las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las resinas calculadas por el software asociado al equipo, y los límites que el mismo programa utiliza para calcular el valor final, para la resina comercial se obtiene una temperatura de transición vítrea de $7,71^{\circ}\text{C}$, unos grados por debajo del valor reportado por el fabricante. Se resalta la presencia de un solo valor definido de temperatura de transición vítrea que corresponde a la T_g del copolímero. El bajo valor permite deducir que el porcentaje de monómero blando debe ser significativo con base en la regla de fox, que es una aproximación para determinar teóricamente la temperatura de transición vítrea de los copolímeros.

La presencia de dos temperaturas de transición vítrea en el mismo diagrama es índice de la presencia de la estructura núcleo – coraza, como se observa en todas las resinas obtenidas.

Figura 3-24: Temperaturas de transición vítrea de la resina patrón CSNA



En los diagramas la primera temperatura de transición vítrea calculada (de menor temperatura) corresponde a la temperatura de la coraza, que contiene un porcentaje de monómero blando (2 etil hexil acrilato Tg -85°C) que se ajusta a la predicha por la ecuación de Fox (de aproximadamente 20°C); la temperatura de transición vítrea que corresponde a la coraza es la de mayor temperatura que pertenece a la que más se acerca a la Tg del homopolímero del Acetato de vinilo principal componente de este.

La resina CSA 1 corresponde a una resina de igual concentración de monómeros que en la resina patrón, pero que contiene en su núcleo partículas de TiO₂ acopladas mediante un agente de tipo silano, la figura 3-25 muestra como la inclusión de este pigmento no afecta significativamente la temperatura de transición vítrea de la coraza y en el núcleo presenta una reducción del valor en 3°C, por lo que el agente de refuerzo no modifica la dureza de la emulsión resultante.

Figura 3-25: Temperaturas de transición vítrea de la resina CSA 1

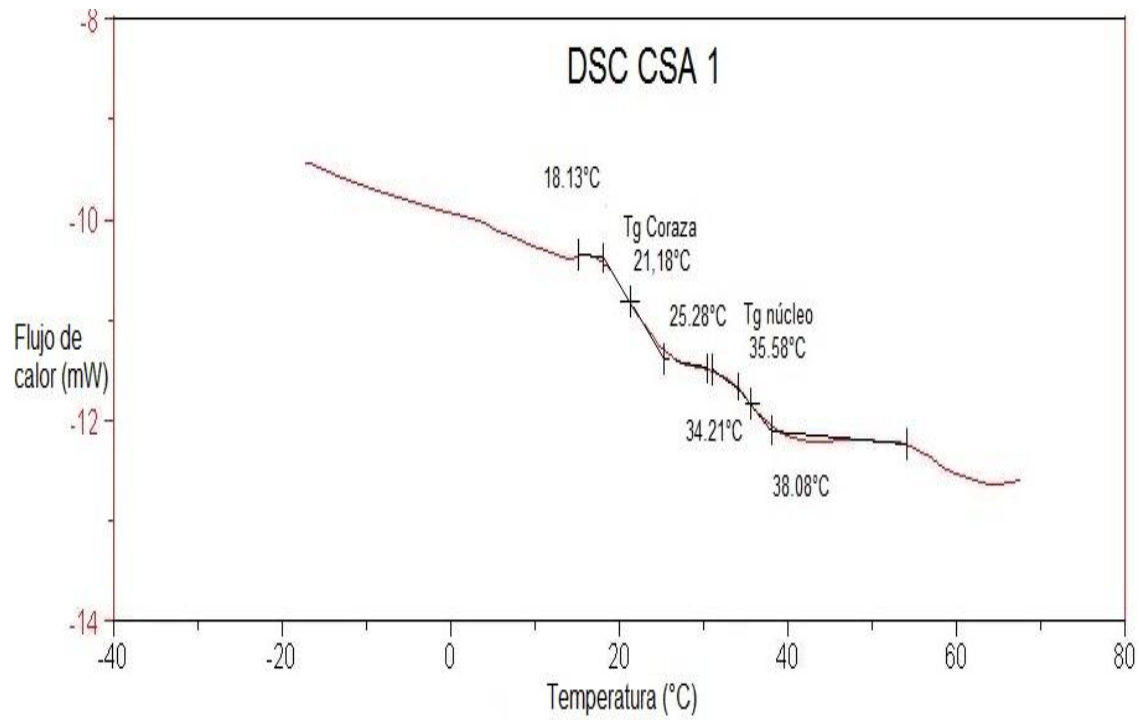
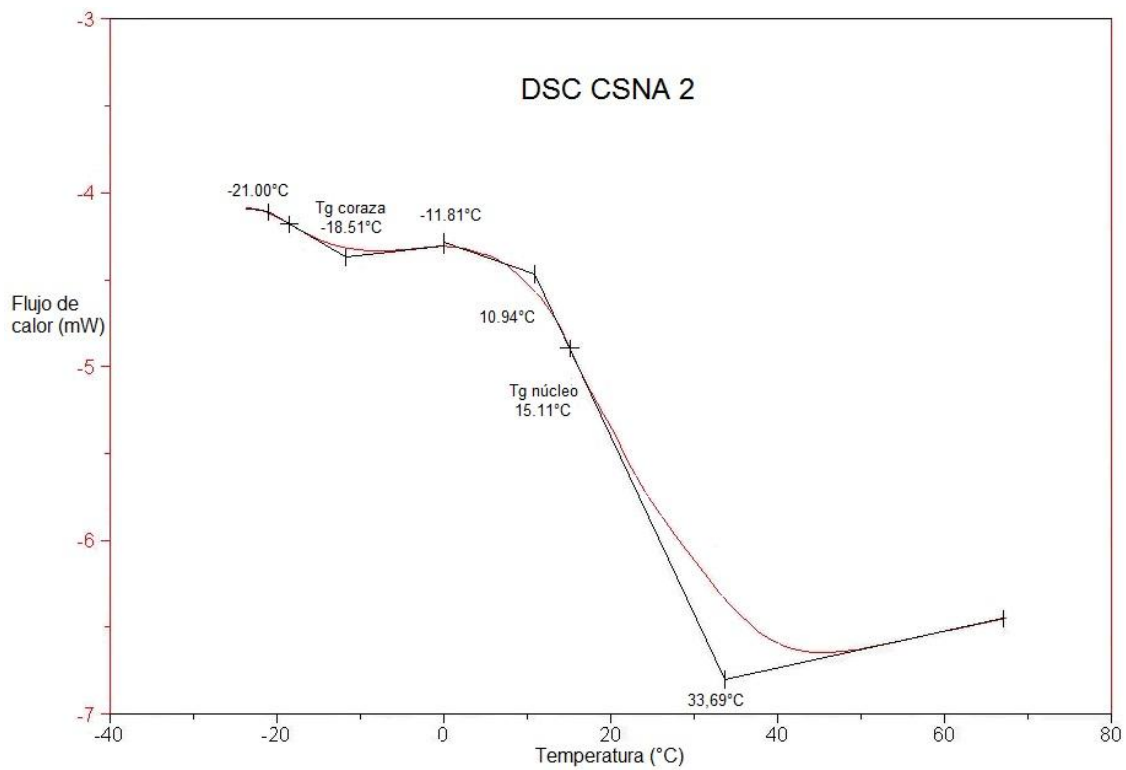


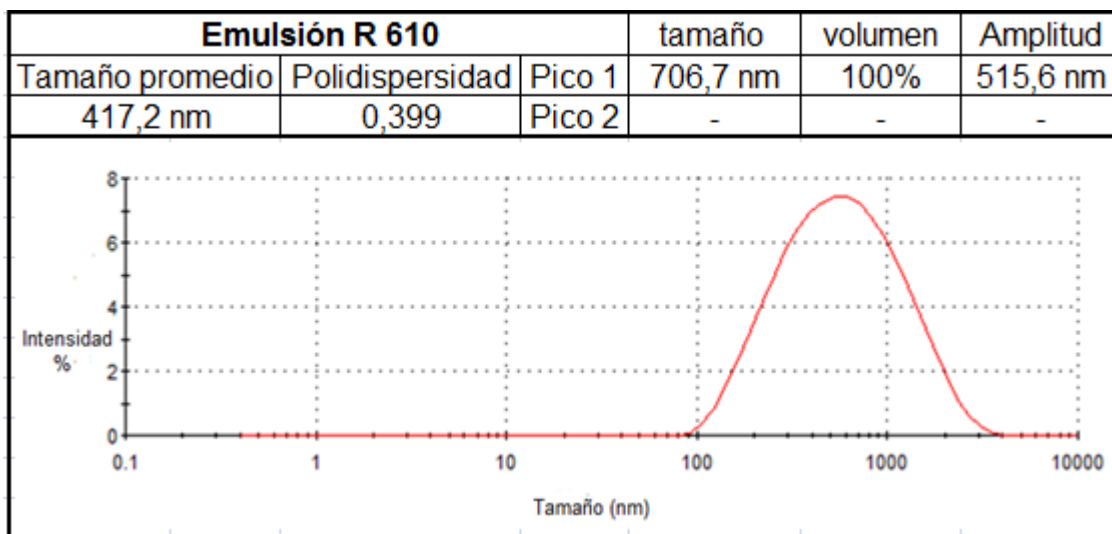
Figura 3-26: Temperaturas de transición vítrea de la resina CSA 2



El 2 etil hexil acrilato se emplea como copolímero para mejorar la adherencia y la resistencia al lavado pero disminuye la temperatura de transición vítrea del copolímero y aumentando el tack residual de este. [E. Schweigger, 2005]. Como no se obtuvo buenos resultados de adherencia y resistencia al lavado con una emulsión de una concentración alta de Vinil acetato se modifica la concentración de los monómeros de la coraza en donde se aumenta significativamente la concentración del 2 etil hexil acrilato en un 6% en peso sobre el total de los monómeros de la coraza para obtener una reducción de la temperatura de transición vítrea y mejorar el desempeño mecánico de las pinturas como se analizara en el subcapítulo 3.9

3.6 Tamaño medio de partícula de las emulsiones

Tabla 3-15: Distribución del tamaño de las partículas de una muestra de Resiflex 610

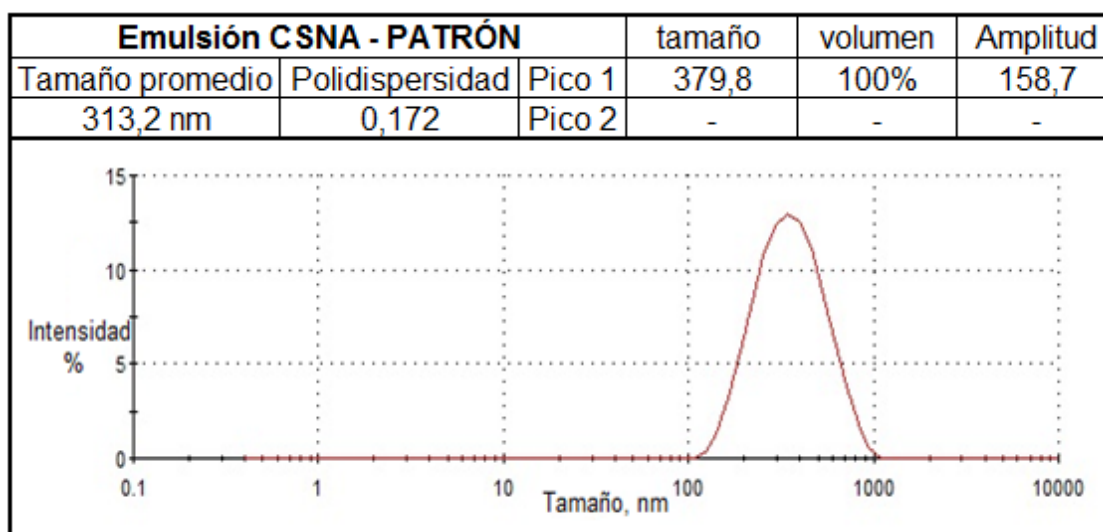


Las dispersiones acrílicas tienen un tamaño de partícula aproximado de 150nm por lo que se obtiene en películas húmedas un aspecto blanco azulado, sin embargo en emulsiones vinil acrílicas se obtienen valores más grandes (300nm a 500nm) como un color blanco opaco o lechoso.

El tamaño de partícula influye directamente en el poder ligante de las resinas y en la filmación durante el proceso de secado, entre menor sea el tamaño tienden a secar más rápido y formar un film más homogéneo y brillante. El tamaño promedio de la partícula es uno de los atributos que definen el precio de la resina ya que está relacionado con la capacidad que tiene la emulsión de aceptar cargas o rellenos que suelen usarse para mejorar el cubrimiento del vinilo formulado.

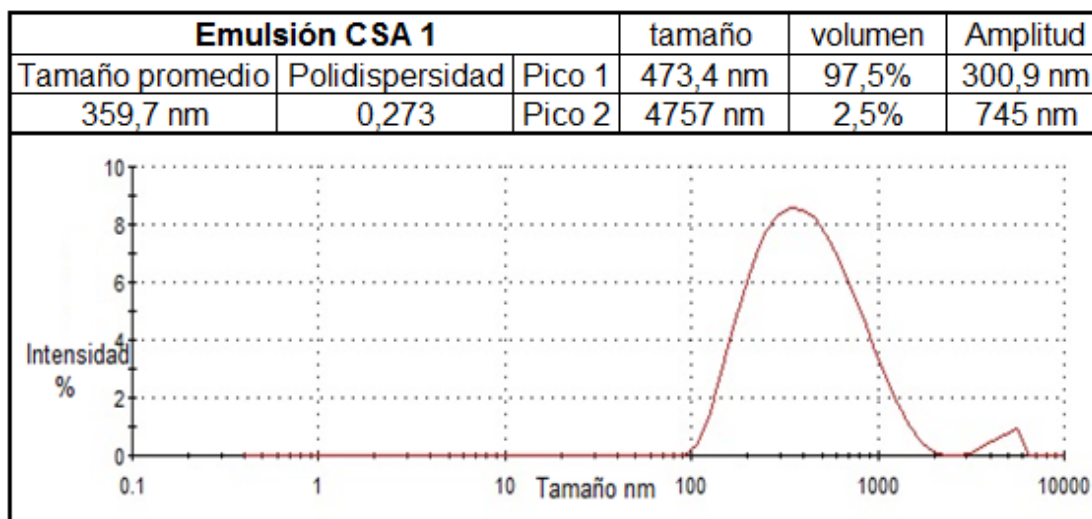
Las emulsiones resultantes obtuvieron tamaños promedios de partículas cercanos a los 350nm, menores que el de la resina comercial analizada.

Tabla 3-16: Distribución de tamaño de partículas de la emulsión patrón



La polidispersidad se refiere al grado de variación del tamaño promedio de las partículas del monómero en la emulsión, el valor va de 0 a 1 donde los valores que tiendan a 0 indican tamaños de cadena del polímero semejantes o de igual tamaño en toda la dispersión, con base en ese indicador en la emulsión patrón se obtuvo una buena dispersión con tamaños de partículas homogéneos.

Tabla 3-17: Distribución de tamaño de partículas de la emulsión CSA 1



El agente de refuerzo acoplado en las resinas estructuradas genera la presencia de un segundo pico o grupo de partículas de polímero (2,5%) de un tamaño menor, porcentaje que concuerda con la fracción en peso del agente de refuerzo presente en la emulsión.

Tabla 3-18: Distribución de tamaño de partículas de la emulsión CSA 2

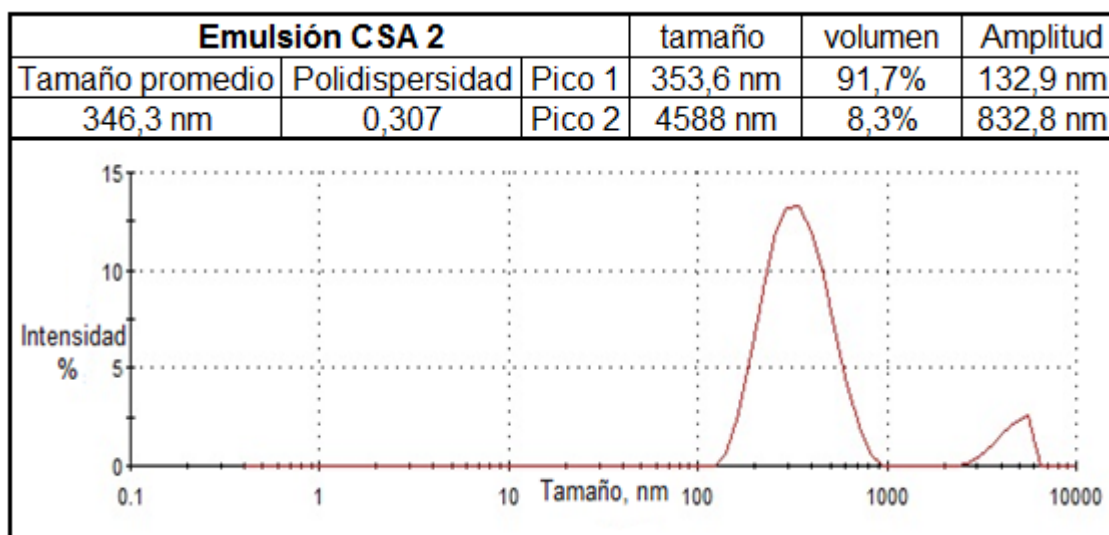
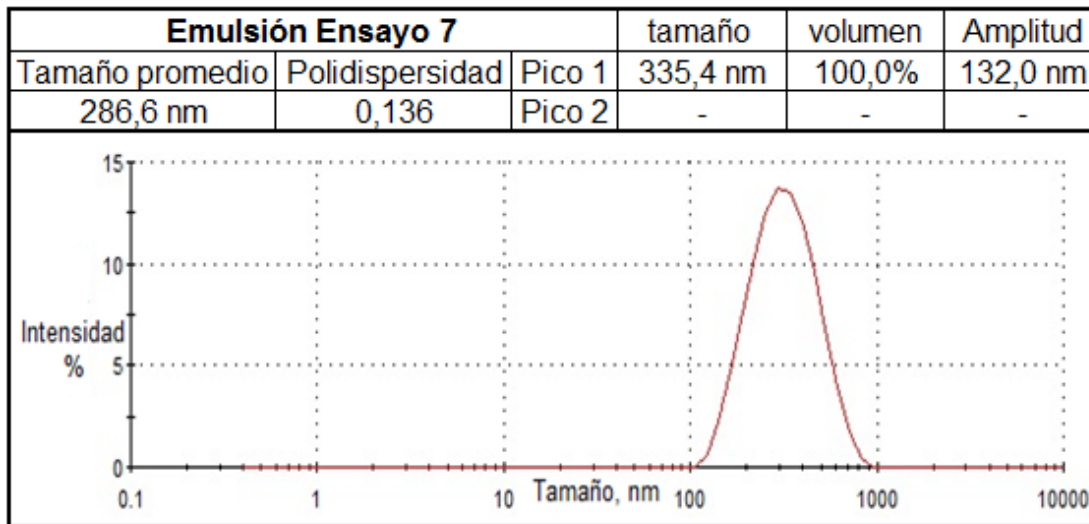


Tabla 3-19 Distribución de tamaño de partículas del ensayo 6



De los ensayos realizados para obtener la emulsión patrón, el ensayo 7 que corresponde a una de las emulsiones con mayor contenido tensoactivos iónicos, es la resina con el menor tamaño promedio de partícula y la polidispersidad mas baja obtenida, estos resultados se explican con el hecho de que al aumentar la concentración de emulsificante se obtendrá una mayor cantidad de micelas que formarán un gran número de cadenas cortas y una distribución homogénea en lugar de pocas cadenas alargadas con tamaño de partícula elevado, característica que se busca si se desea una pintura que recubra o penetre efectivamente en los sustratos como la madera en donde la porosidad y permeabilidad juegan un papel determinante.

3.7 Potencial Zeta de las resinas

Para la determinación del potencial zeta de las emulsiones se usa el Nanosizer teniendo en cuenta las mismas consideraciones que emplea la medición empleando un Zetametro ZM3+.

Se obtienen resultados similares a los obtenidos con el Zetametro, pero con este se puede considerar el potencial zeta de la muestra representativa de la emulsión que representa el valor del pico 1. En las emulsiones con presencia de agente de refuerzo se pueden obtener varios picos y una desviación estándar alta, que pertenece a la diferencia de tamaños de las partículas de dióxido de titanio que afectan la movilidad electroforética de la muestra. En todo caso si se requiere reportar o considerar el valor del potencial zeta se deberá tomar el valor que represente el pico más alto que corresponde al de mayor número de conteos realizados, principio del Zetametro convencional.

Tabla 3-20 Distribución del Potencial Zeta de la emulsión patrón

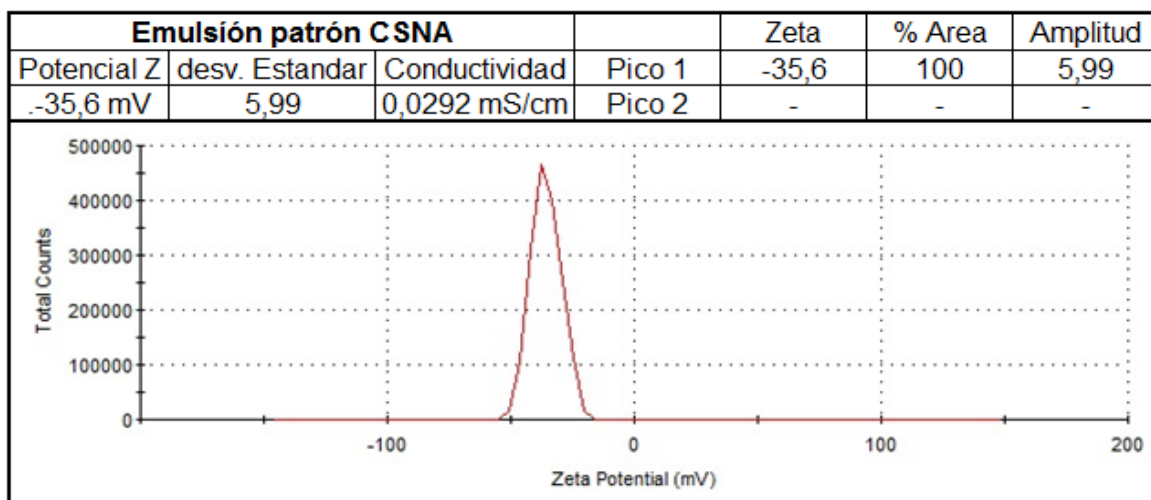


Tabla 3-21: Distribución del Potencial Zeta de la emulsión CSA 1

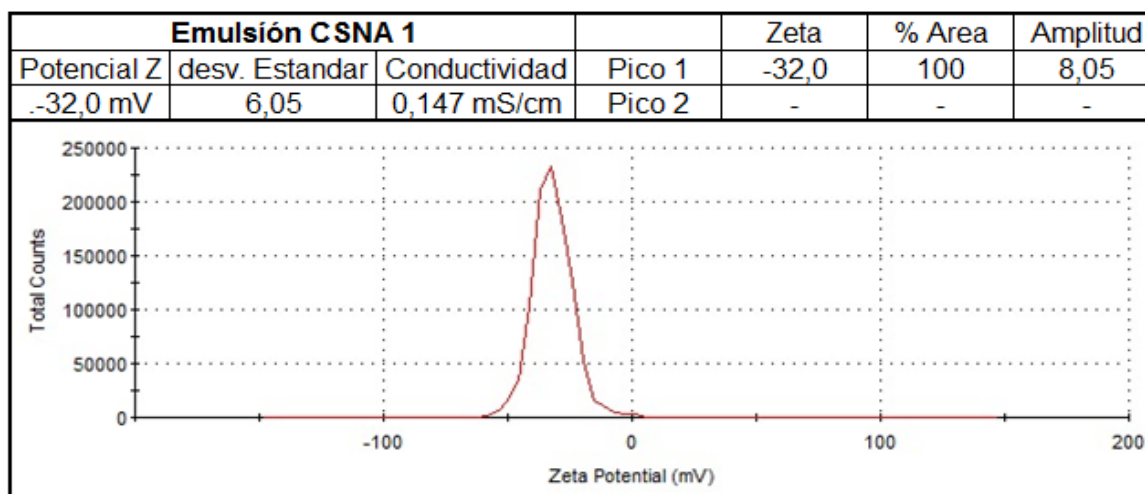
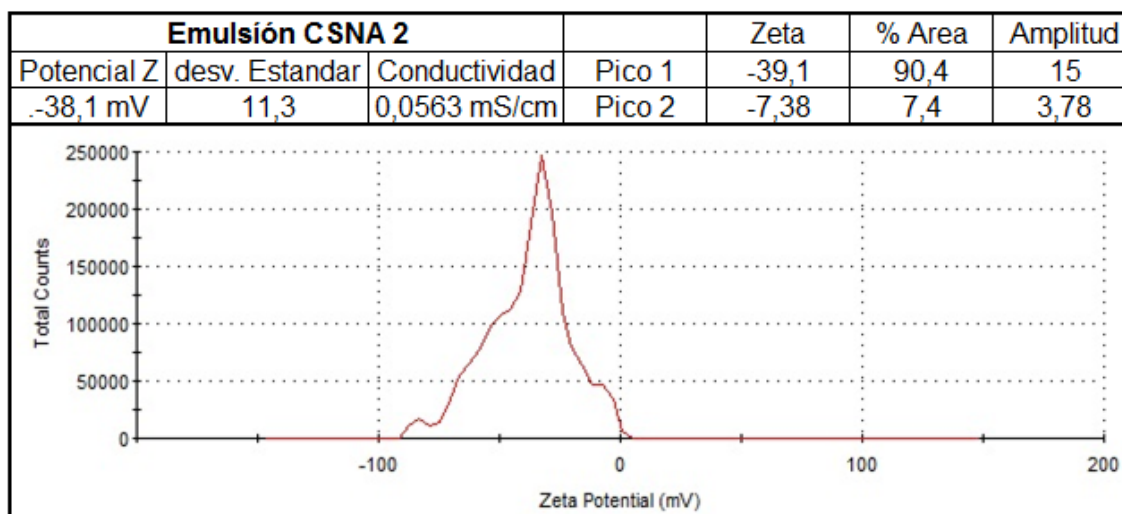


Tabla 3-22: Distribución del Potencial Zeta de la emulsión CSA 2



El alto valor del potencial zeta (Potencial z > valor absoluto (30mV)) indica resinas estables con baja posibilidad de aglomeración o coagulación, teniendo resinas estables a la sedimentación.

3.8 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las emulsiones.

Con ayuda de las imágenes tomadas por el microscopio MEB, se puede confirmar la inclusión de partículas de dióxido de titanio; la parte superior de la figura 3-27, muestra la superficie de la resina patrón en donde no se evidencian partículas sólidas, contrario a las que se muestra en la emulsión acoplada que se observa en la parte inferior.

Figura 3-27: Imágenes MEB. A) Resina patrón. B) Resina acoplada

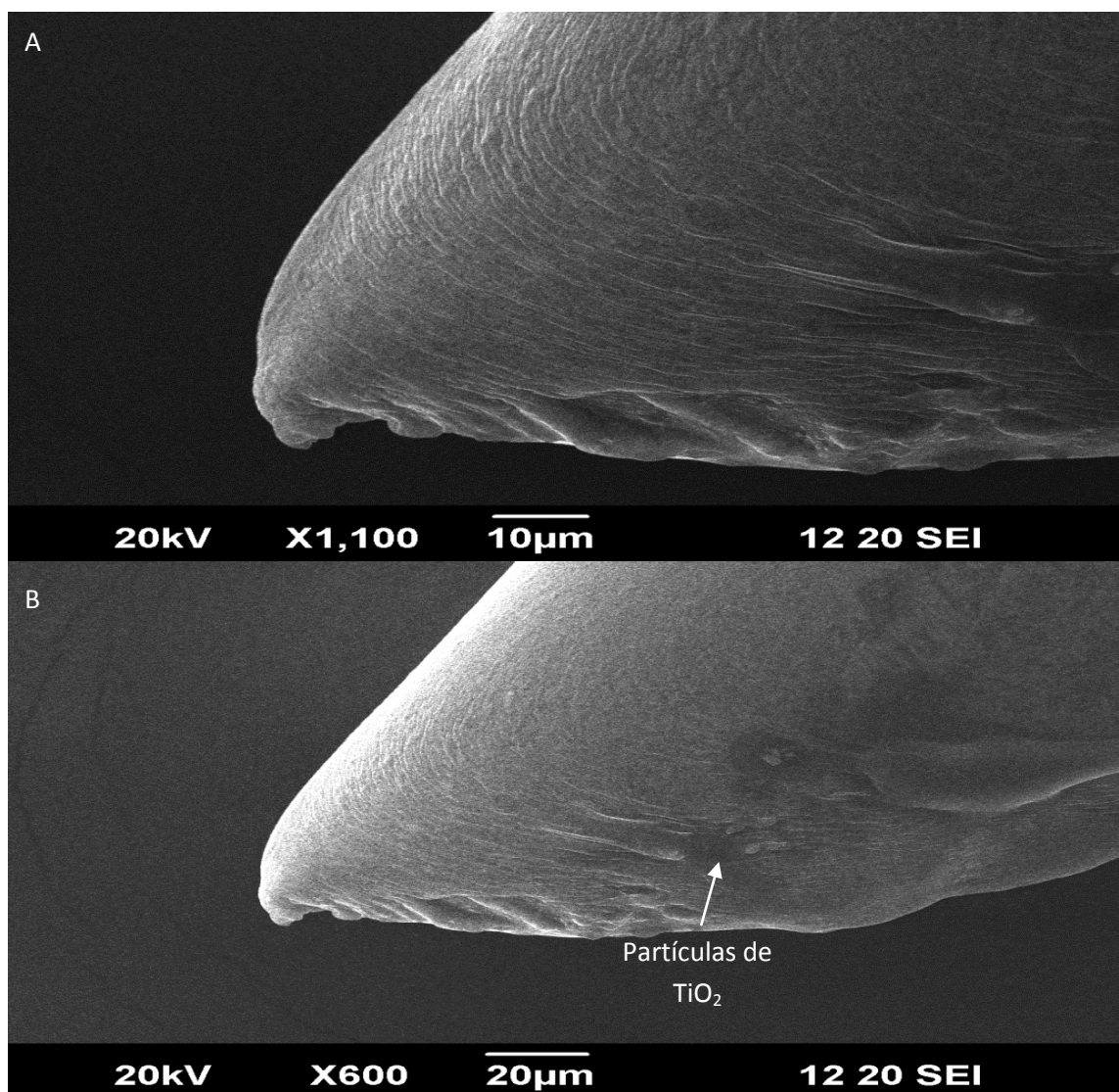
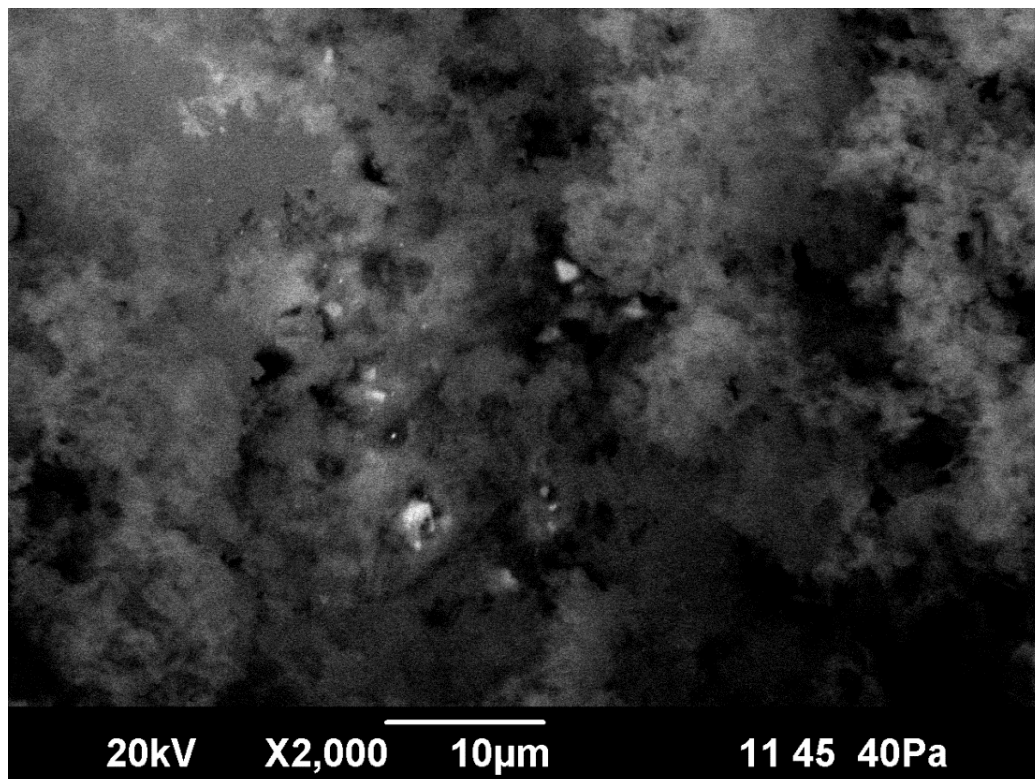
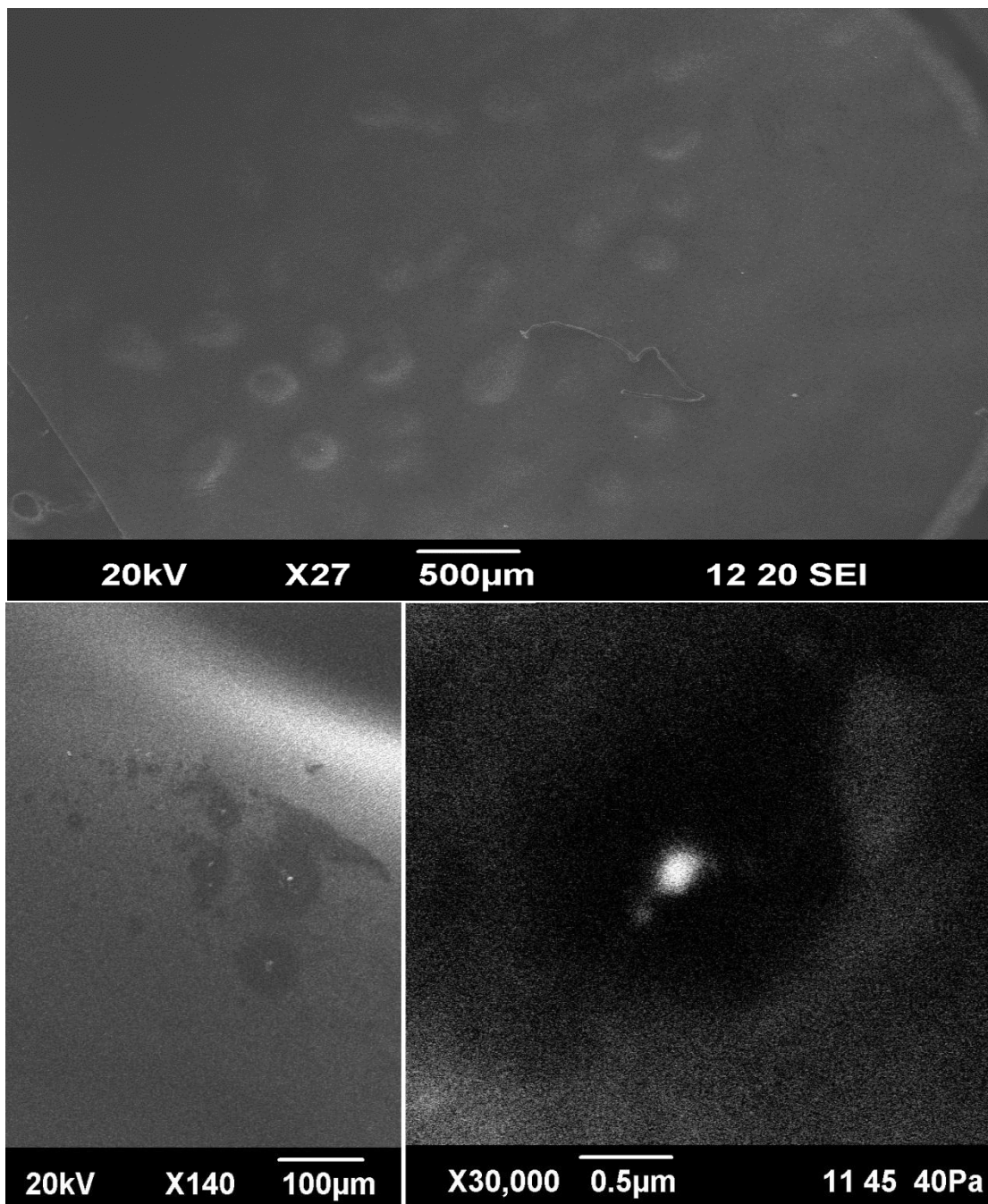


Figura 3-28: Imágenes MEB de resina acoplada en platina de enfriamiento



Bajo el microscopio electrónico de barrido se colocaron en platina de enfriamiento muestras diluidas en agua desionizada (1 a 20 en volumen) para observar la presencia de partículas de dióxido de titanio en la resina, como se infiere de la figura 3-28 al someter la muestra a enfriamiento el agua congela la resina formando una espuma que puede ser detectada por el sensor que no puede detectar el agua presente. En la emulsión se observan partículas del pigmento dispersas en la solución de diferentes tamaños, como aglomerados recubiertos por lo que se supone corresponde a TiO_2 completamente acoplado.

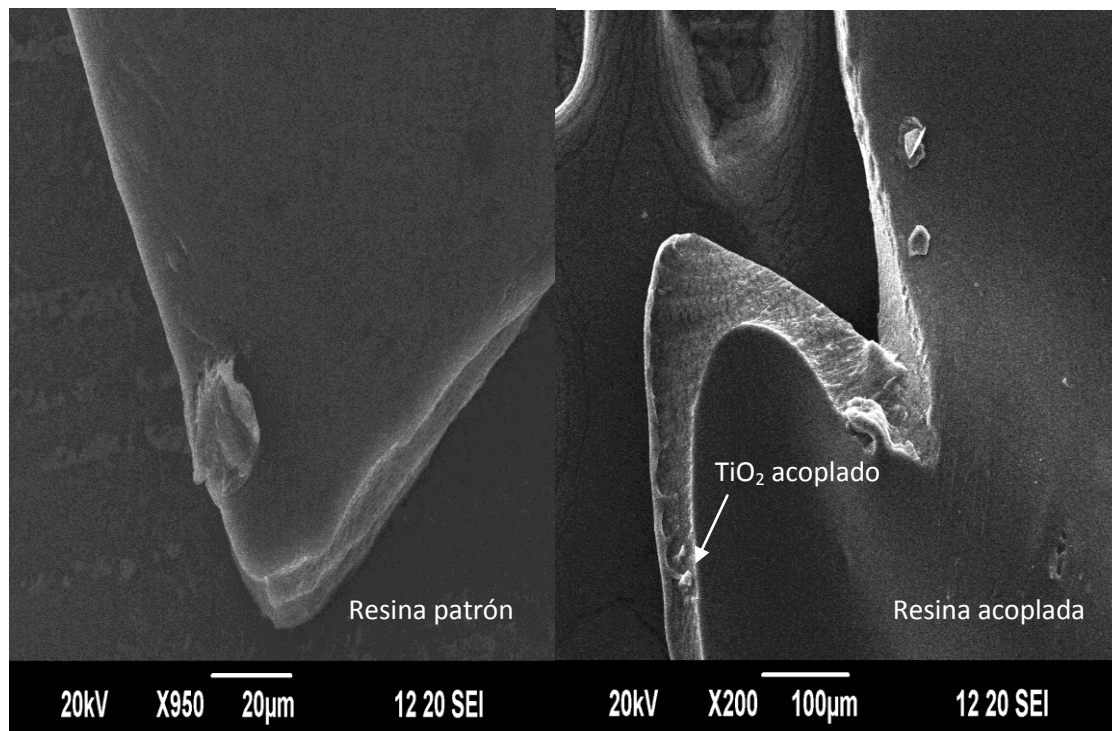
Figura 3-29: Imágenes MEB de película seca de resina acoplada a diferentes acercamientos



La figura 3-29 muestra imágenes de una película seca de 5 mils de la resina acoplada con diferentes aumentos, la de arriba es una imagen general de la película en donde se observa la formación de esferas o protuberancias creadas a

partir de aglomeraciones de partículas del agente de refuerzo, cuyos tamaños oscilan entre los 100 μm a 250 μm , al ampliar la imagen como se observa en la parte inferior izquierda se pueden observar las partículas de pigmento que sobresalen de la película, formando una especie de forúnculo alrededor de las partículas sólidas del polvo, superficie con la mayor dureza o resistencia al rayado y al ranurado como se evidenció en la prueba del lápiz (NTC 5252); al realizar un aumento o acercamiento a la imagen con el microscopio se obtiene una imagen como la que se observa en la parte inferior derecha de la figura, en donde se ve como la partícula de un diámetro de partícula cercano a los 250nm perteneciente al TiO_2 se encuentra en el núcleo de la película y se encuentra recubierta por una capa polimérica externa como coraza.

Figura 3-30: Imagen MEB de cortes de películas secas de resina



Al observar el interior de la película al someterlo a corte o fisurado, además de identificar la interfase entre el núcleo y la coraza de la película se puede ver en la imagen de la derecha la presencia de partículas de dióxido de titanio, presente en el núcleo de la película.

3.9 Caracterización y clasificación de vinilos según NTC 1335

Tabla 3-23 Caracterización de los vinilos con las resinas seleccionadas

VARIABLE	R 610	CSNA	CSA 1	CSA 2
Viscosidad KU	139,3	132,8	137	129,2
Valor de pH	8,9	8	8,2	8,2
Gravedad específica	1,428	1,466	1,468	1,420
Peso por Galón (Kg /gal)	5,609	5,548	5,556	5,374
Finura de dispersión Hegman	4,5	4,5	4,5	4,5
%Sólidos / Volumen	41,24	40,24	40,32	40,7
% Sólidos peso a peso	58,9	59	59,2	58,4
Poder cubriente aparente %	>96	>96	>96	>96
Tiempo de secado para repinte (horas)	< 4	<4	<4	<4

Los vinilos caracterizados se fabricaron con la misma pasta por lo que se obtienen fracciones másicas o volumétricas similares, lo que garantiza la correcta evaluación de las propiedades de desempeño mecánico que aporta la resina, y evitar así considerar aportes hechos por componentes diferentes a esta.

Las características descritas en la tabla 3.23 dependen fundamentalmente de la formulación empleada en la pasta, las cuales cumplen satisfactoriamente el requerimiento dispuesto por la norma para vinilos arquitectónicos tipo 1. La resina

comercial obtiene propiedades que suelen considerarse elevadas como un alto pH y viscosidad aunque la norma las contempla como acuerdo entre comprador y vendedor, lo que se recomienda para una buena estabilidad del producto es tener un pH cercano a 8 y una viscosidad en un rango de los 118KU a los 132 KU.

Las propiedades en las que la resina juega un papel característico se describen a continuación:

Tabla 3-24 Resistencia a la abrasión y lavabilidad

VARIABLE	R 610	CSNA	CSA 1	CSA 2
Abrasión 3 días vidrio (ciclos)	165	72	78	103
Abrasión 7 días vidrio (ciclos)	182	95	73	167
Abrasión 15 días vidrio (ciclos)	194	98	85	168
Abrasión 7 días leneta (ciclos)	260	112	119	180
Lavabilidad (%)	80%	60%	60%	60%

Los ciclos de abrasión representan una de las propiedades de mayor consideración para determinar la calidad y resistencia a la intemperie de un vinilo arquitectónico. En esta característica ninguna de las emulsiones diseñadas supera a la resina copolímera comercial, sin embargo el desconocimiento de la formulación empleada por el fabricante no permite sacar conclusiones sobre el desempeño, y es por esto que estas características se evalúan frente al desempeño de la emulsión patrón formulada (CSNA)

Comparando la emulsión CSA 1 que corresponde a la resina acoplada al TiO_2 de igual concentración de monómeros y relación núcleo - coraza que el patrón (CSNA) se puede deducir que la inclusión del agente de refuerzo no presenta

ningún aporte significativo al desempeño frente a los ciclos de lavado o fregado, caso contrario para la emulsión CSA 2 con mayor contenido de monómero blando (2 etil hexil acrilato), esto indica la dependencia del desempeño mecánico al contenido de este monómero.

Tabla 3-25 Resistencia al agua y al álcali

VARIABLE	R 610	CSNA	CSA 1	CSA 2
Resistencia Soda (5 %) película de 7 mls				
1 hora	Arruga	Ampolla	Ampolla	Ampolla
2 horas	Desprende	Ampolla	Arruga Desprende	Ampolla
3 horas	Desprende	Desprende	Desprende	Arruga
4 horas	Desprende	Arrugas Desprende	Desprende	Leve desprende
Resistencia Agua película 7 mls				
1 hora	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto
2 horas	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto
3 horas	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto	Sin defecto
4 horas	Sin defecto	leve desprende	leve desprende	Sin defecto

Aunque las emulsiones superaron la prueba de tolerancia o resistencia al agua, ninguna de las emulsiones evaluadas tienen un buen comportamiento frente el ataque básico, incumpliendo el requerimiento de la norma para clasificarlo como vinilo tipo 1 o exterior, y por lo tanto no recomendando su uso sobre superficies de cemento con menos de 30 días sin fraguar. Este regular desempeño frente a la soda indica la necesidad de incluir en la coraza una proporción de monómero funcional derivado de ácidos acrílicos, metacrilicos o versático.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Se obtuvieron emulsiones estructuradas con un tamaño de partícula promedio en un rango de los 300nm a 360nm que cumplen con los parámetros básicos de la norma técnica colombiana NTC 1774. Las emulsiones constan de un núcleo duro a base del homopolímero del vinil acetato monómero acoplado con agente de tipo silano (Viniltrimetoxisilano) a varias proporciones de dióxido de titanio y una coraza formada por un copolímero de acetato de vinilo, 2 etil hexil acrilato y hetil exil metacrilato en un reactor de vidrio de 1 Litro a temperaturas de reacción de 65°C a 68°C. Así mismo se produjo una emulsión patrón libre de partículas de pigmento que sirvió como base de comparación junto a una resina comercial

La inclusión de pigmentos sólidos en el núcleo de la resina mejora el desempeño frente al rayado y ranurado de la emulsión, el acoplamiento a la resina es poco eficiente al presentarse aglomeración y precipitación de una gran cantidad de las partículas del pigmento al fondo del reactor. Las demás propiedades mecánicas evaluadas no presentan mejoramiento significativo por la inclusión del TiO_2 .

La morfología núcleo – coraza fue corroborada empleando el Calorímetro diferencial de barrido al confirmar la presencia de dos temperaturas transición vítrea, además se determinó la morfología de las resinas mediante Microscopia electrónica de barrido. En cuanto al recubrimiento del pigmento con el agente acoplador se confirmó con el cambio de signo del potencial zeta de las partículas de dióxido de titanio junto con imágenes MEB.

Se fabricaron vinilos con las emulsiones sintetizadas y se evaluaron con base en las pruebas adjuntas a la norma técnica colombiana NTC 1335, las cuales muestran una mejora en las propiedades mecánicas de resistencia a la abrasión, al agua, a los álcalis y mejor adherencia en las resinas en la que se aumentó el porcentaje de monómero 2 etil hexil acrilato. Aunque se presenta un mejoramiento en dichas propiedades los resultados obtenidos no son suficientes para sugerir un remplazo total de emulsiones acrílicas puras o acrílicas estirenadas empleadas en la fabricación de vinilos exteriores de alto desempeño.

4.2 Recomendaciones

Para mejorar la dispersión e inclusión de partículas de pigmento a la resina se recomienda métodos de dispersión de mayor eficiencia como el ultrasonido, sujeto a un estudio de viabilidad económica a escala industrial.

Para elaborar las resinas en escalas industriales se debe tener en cuenta en el diseño del reactor un compartimiento para la fácil recuperación y limpieza del dióxido de titanio precipitado para su reprocesamiento. No se recomienda aumentar el contenido de dispersante para evitar la precipitación ya que este disminuye el desempeño de la emulsión final al disminuir el contenido de sólidos y/o monómero en el producto.

La determinación del potencial zeta es una buena propiedad para predecir el comportamiento y punto de precipitación del pigmento que se desee usar, la técnica empleada es aplicable a cualquier pigmento inorgánico.

Puede ser de gran interés producir este tipo de estructuras con otro tipo de ligantes para productos donde el desempeño frente a la dureza al rayado o al ranurado es imperativo como la pintura automotriz.

BIBLIOGRAFÍA

BYK, Scrub Abrasion Tester. BYK additives & instruments-Gardner abrasion testers. A member of altana. [en línea, 24/09/2011] (<http://www.byk.com/en/instruments/physical-properties/abrasion/byk-gardner-abrasion-tester.html>)

C. Linares. Materias primas: la incertidumbre constante. Pinturas y recubrimientos Tichem Grop. Virtual Pro 98 [en línea, 23/03/2012] <http://www.inpralatina.com/201204122367/articulos/pinturas-y-recubrimientos/materias-primas-la-constante-incertidumbre.html>

C. López. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química y ambiental, Bogotá. (2011)

C. Park, S.E. Lowther, J.G. Smith, J. Connell, P. Hergenrother, T. Clair. Polymide-silica hybrids containing novel phenylethynyl imide silanes as coupling agents for surface-treated titanium alloy. International journal of Adhesion & Adhesives. 20 (2000): 457-465

C. S. Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in polymer science. 31 (2006): 443-486

C, Linares. Materias primas: la incertidumbre constante. Revista Impra Latina 15.2 (2011): 12-16

D, Chaverra. Aditivos y su constante evolución. Revista Impra Latina 18.2 (2013): 12-15

D, Chaverra. TLC en Colombia: diversas expectativas. Revista Impra Latina 17.5 (2012): 12-16

D, Chaverra. El TiO₂ mercado versátil. Revista Impra Latina 18.5 (2013): 12-16

D, Chaverra. Pigmentos, En constante desarrollo. Revista Impra Latina 18.1 (2013): 12-16

D, Chaverra. TLC en Colombia: diversas expectativas. Revista Impra Latina 17.5 (2012): 12-16

D, Myers. Surfaces, interfaces and colloids. Principles and Applications. 2nd ed. John Wiley & Sons, INC. Publication. New York. (1999)

D. Santos, C. Brites, M.R. Costa, M.T. Santos. Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. Progress in Organic Coatings 54 (2005): 344–352

E. Mijares. Nanomateriales poliméricos preparados mediante polimerización en microemulsión. Guadalajara Jalisco. 2008

E. Schweigger. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. Ediciones Díaz de Santos. Madrid. (2005)

F. Tiarks, T. Frechen, S. Kirsch, J. Leuninger, M. Melan, A. Pfau, F. Richter, B. Schuler, C. Zhao. Formulation effect on the distribution of pigments particles in paints. Progress in Organic Coatings 48 (2003): 140–152

G. Sauthier. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Tesis doctoral del programa de doctorado de ciencias de los materiales, Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de ciencias, Barcelona. (2012)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 799. Método para la determinación de la lavabilidad. (2001)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 966. Método para la determinación de la resistencia a la abrasión húmeda. (2001)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 1114. Método de ensayo para el efecto de las sustancias químicas domésticas en acabados orgánicos incoloros y pigmentados. (2003)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 1335. Pinturas al agua tipo emulsión 4. (2008)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 1774. Emulsiones homopolímeras y copolímeras. (1994)

ICONTEC. Norma técnica colombiana 4974. Poder de cubrimiento. Determinación de la relación de contraste. (2001)

J. Carbonell. Pinturas y recubrimientos. Introducción a su tecnología. Ediciones Díaz de Santos. Madrid. (2009)

J. Cruz. Pinturas. Revista VirtualPro 98 (2010): 4-17 (web site:www.revistavirtualpro.com)

J. Huybrechts, P. Bruylants, K. Kirshenbaum, J. Vrana, J. Vrana, J. Snuparek. New applications of catalytic chain transfer polymerization to waterborne binders for automotive paint systems. Progress in Organic Coatings 45 (2002): 173–183

J. Matinlinna, L. Lassila, P. Vallittu. The effect of a novel silane blend system on resin bond strength to silica coated Ti substrate. Journal of Dentistry 34 (2006): 436-443

J. Matinlinna, L. Lassila, P. Vallittu. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. Dental materials 23 (2007): 1173-1180

L. H. Sperling. Introduction to physical polymer science, fourth edition. John Wiley & Sons, INC. Publication, Pennsylvania. (2006)

L. M. Villa. Obtención de una resina vinil acrílica nanoestructurada con sílica precipitada, Tesis de Maestría,. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química y ambiental, Bogotá. (2010)

Manual de operación Zetametro ZM3+, Revisión 7.3. Zeta-Meter, INC. (2004)

M. Gunde, Z. Orel, M. Hutchins. The influence of paint dispersion parameters on the spectral selectivity of black-pigmented coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 80 (2003): 239–245

N. Granizo, J.M. Vega, I. Díaz, B. Chico, D. de la Fuente, M. Morcillo. Paint systems formulated with ion-exchange pigments applied on carbon steel: Effect of surface preparation. *Progress in Organic Coatings* 70 (2011): 394–400

P. A. Lovell, M. S. El-Aasser. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons, INC. Publication. Chichester. (1997)

P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan. *Principles of colloid and surface chemistry*. 3th ed. Marcel Dekker, INC. New Marcel Dekker, INC. New York. (1997)

R. I. Trezona, I. M. Hutchings. Resistance of paint coatings to multiple solid particle impact: effect of coating thickness and substrate material. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001): 85–92

S. Sterman, J. Marseden. Silane coupling agents. Reinforced plastics symposium 38 (marzo 1966)

T. Fujitani, Stability of pigment and resin dispersions in waterborne paint. *Progress in Organic Coatings* 29 (1996): 97-105

T.D. Radjabov, Z.A. Iskanderova, A. Sh. Iskanderov, A.I. Kamardin, R.A. Machevskaya, I.V. Polityko, M.A. Volfson, T. Laursen, J.L. Whitton. Titanium coatings on steel for improved adhesion and quality of paints. *Surface and Coatings Technology* 72 (1995): 88-92

T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, Y. Kimura. Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance. *Progress in Organic Coatings* 55 (2006): 276–283

W. J. Van, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Ghandi, P. Puomi. Corrosion protection properties of organofunctional silanes – An overview. *Tsinghua science and technology* 10 (2005): 639-664

Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. Rodríguez. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método pechini. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 3 (2009): 931-937